

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年2月6日 (06.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/010235 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 69/00, C08J 5/00, C08K 5/541 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07359 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 光永 正樹  
(22) 国際出願日: 2002年7月19日 (19.07.2002) (MITSUNAGA, Masaki) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都  
(25) 国際出願の言語: 日本語 千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会  
(26) 国際公開の言語: 日本語 社内 Tokyo (JP). 弘中 克彦 (HIRONAKA, Katsuhiko)  
(30) 優先権データ: [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町 1丁目  
特願2001-221168 2001年7月23日 (23.07.2001) JP 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 正巳  
特願2002-142589 2002年5月17日 (17.05.2002) JP (OKAMOTO, Masami) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大  
特願2002-146387 2002年5月21日 (21.05.2002) JP 津市 堅田 1丁目 12番 52号 Shiga (JP).  
特願2002-146388 2002年5月21日 (21.05.2002) JP  
特願2002-147429 2002年5月22日 (22.05.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人  
化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号  
Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004  
東京都 新宿区 四谷四丁目 3番地 福屋ビル 大島特許  
事務所 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、成形品およびその製造方法

(57) Abstract: An amorphous thermoplastic resin composition which comprises: (A) 100 parts by weight of an amorphous thermo-  
plastic resin; (B) 0.1 to 50 parts by weight of a phyllosilicate which has a cation-exchange capacity of 50 to 200 meq/100 g, at least  
40% of the cation-exchange capacity having undergone ion exchange with organic onium ions, at least 60% by number of which  
has a thickness of 100 nm or less in the resin composition, and which in the resin composition has a basal-plane distance smaller by  
at least 0.5 nm than the basal-plane distance of the phyllosilicate alone; and (C) 0 to 50 parts by weight of a compound having an  
affinity for the ingredient (A) and having a hydrophilic moiety. Also provided is a molded article obtained from the composition.

(57) 要約:

本発明は、(A) 非晶性熱可塑性樹脂 100重量部、(B) 50～  
200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有し、その陽イオン  
交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換さ  
れ、樹脂組成物中において60%以上の数割合が100nm以下の厚  
さを有し、かつ、樹脂組成物中の底面間隔が単独における底面間隔よ  
りも0.5nm以上小さい値を有する層状珪酸塩0.1～50重量部  
及び(C) A成分と親和性を有し親水性成分を有する化合物0～50  
重量部よりなる非晶性熱可塑性樹脂組成物及びそれからの成形品を提  
供する。

WO 03/010235 A1



**添付公開書類:**

一 國際調查報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 熱可塑性樹脂組成物、成形品およびその製造方法

## 5 発明の詳細な説明

## 発明の属する技術分野

- 本発明は、非晶性熱可塑性樹脂および層状珪酸塩、殊に有機化された層状珪酸塩を含有し該層状珪酸塩が特定の分散構造において含有された熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる樹脂成形品に関する。殊に本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂および有機化された層状珪酸塩からなり、かつ該層状珪酸塩が特定の分散構造において含有される熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる樹脂成形品に関する。

## 従来の技術

- 15 近年、無機充填剤として粘土鉱物、特に層状珪酸塩を用い、その層間イオンを各種の有機オニウムイオンにイオン交換させ樹脂中への分散を容易にすることにより、成形品の表面外観や比重を良好に保持しつつ、機械特性を改良する試みが、特にポリアミド樹脂やポリオレフィン樹脂において多くなされており、それらにおいての一部実用化されている。
- 20 芳香族ポリカーボネート樹脂においても、特開平03-215558号、特開平07-207134号、特開平07-228762号、特開平07-331092号、特開平09-143359号、および特開平10-60160号公報などに提案され、使用する有機オニウムイオンや混合方法を工夫することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中における分散性を改良しようとする試みが
- 25 提案されている。
- 特に、特開平07-207134号公報では、炭素数12以上のアルキル基を有する有機オニウムイオンをゲストとした層状珪酸塩が、また特開平07-228762号公報では、PEG鎖を有する有機オニウムイオンをゲストとした層状

珪酸塩が用いられ、該層状珪酸塩を用いて得られた樹脂組成物は、成形品の表面外観性が優れることも示されている。

また特開平09-143359号公報には、層状珪酸塩の底面間隔が樹脂組成物中において広がりを見せていることを記載している。さらに特開2000-2539397号公報には、特定の製造法から形成された芳香族ポリカーボネート樹脂および層状珪酸塩からなり押出成形により製造されたシートが開示され、かかるシート中の層状珪酸塩は1～5層の層からなる極めて良好な分散形態を有することが記載されている。

しかしながら、これら層状珪酸塩などを微分散させた芳香族ポリカーボネート

10 樹脂の樹脂組成物は、いずれも十分な熱安定性を有するものではなく実用性に乏しいのが現状であった。すなわち、無機充填材などを含まない樹脂単体と同等の良好な表面外観を有し、強化充填材で強化した樹脂と同等の剛性を有し、かつ実用上十分な熱安定性を示す非晶性熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物は得られていないのが現状であった。

15

## 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、上記問題点を鑑みた上で、層状珪酸塩を従来にない微分散状態を達成した非晶性熱可塑性樹脂の樹脂組成物であって、良好な剛性を有し、良好な表面外観（表面平滑性）を有し、さらに良好な熱安定性を有する熱可塑性樹脂組成物、殊に芳香族ポリカーボネート樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意検討した結果、非晶性熱可塑性樹脂、殊に芳香族ポリカーボネート樹脂に層状珪酸塩を微分散させたものであって、層状珪酸塩の層間距離を分散前よりも減少したものとすること、すなわち従来の層状珪酸塩を配合した樹脂組成物では達成できない良好な分散状態を創出することにより、上記課題を解決し得ることを見出した。本発明者らはかかる知見に基づいて、本発明を完成するに至った。



課題を解決するための手段

本発明者の研究によれば、下記 (1)、(2) および (3) の樹脂組成物が提供される。

- (1) (A) 非晶性熱可塑性樹脂成分 (A成分) 100重量部、
- 5 (B) 下記 (i) ~ (iii) を満足する層状珪酸塩 (B成分) 0.1~50重量部、
- (i) 50~200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている、
- 10 (ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する、かつ
- (iii) 樹脂組成物中の層状珪酸塩 (B成分) の底面間隔は該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも0.5nm以上小さい値を有する
- および
- 15 (C) A成分の非晶性熱可塑性樹脂成分と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物 (C成分) 0~50重量部
- よりなる熱可塑性樹脂組成物 (以下“樹脂組成物-I”と略称することがある)。
- (2) (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂成分 (A成分) 100重量部、
- 20 (B) 下記 (i) および (ii) を満足する層状珪酸塩 (B成分) 0.1~50重量部、
- (i) 50~200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する、
- (ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する、
- 25 および
- (C) 芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物 (C成分) 0.1~50重量部
- よりなるポリカーボネート樹脂組成物 (以下“樹脂組成物-II”と略称すること

がある)。

(3) (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂成分(A成分) 100重量部、

5 (B) 下記(i) ~ (iii) を満足する層状珪酸塩(B成分) 0.1 ~ 50重量部、

(i) 50 ~ 200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている、

10 (ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する、かつ

(iii) 樹脂組成物中の層状珪酸塩(B成分)の底面間隔は該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも0.5nm以上小さい値を有する  
および

15 (C) 芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物(C成分) 0 ~ 50重量部

よりなるポリカーボネート樹脂組成物(以下“樹脂組成物-III”と略称することがある)。

以下、本発明の樹脂組成物についてさらに具体的に説明する。

20 なお以下の説明において、樹脂組成物-I、-II および-III を総称する場合には単に“樹脂組成物”と略称する。

本発明の前記(1)の樹脂組成物-Iにおいて非晶性熱可塑性樹脂(A成分)としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、AS樹脂(アクリロニトリルスチレン共重合体から主としてなる樹脂)、SMA樹脂(スチレン-無水マレイン酸共重合体から主としてなる樹脂)、MS樹脂(メチルメタクリレートスチレン共重合体から主としてなる樹脂) およびABS樹脂(アクリロニトリルスチレン-ブタジエン共重合体から主としてなる樹脂)、および芳香族ポリカーボネート樹脂などの非晶性エンジニアリングプラスチックなどが例示される。

さらに本発明において好ましい非晶性熱可塑性樹脂は、そのガラス転移温度

(T<sub>g</sub>) が 120℃ 以上の非晶性熱可塑性樹脂である。かかる T<sub>g</sub> はより好ましくは 130℃ 以上、さらに好ましくは 140℃ 以上である。一方かかる T<sub>g</sub> は 280℃ 以下が適切であり、250℃ 以下が好ましい。かかる高い T<sub>g</sub> の非晶性熱可塑性樹脂は高温の成形加工温度を必要とし、そのためその熱安定性の改良はより求められるところである。なお、本発明におけるガラス転移温度は J I S K 7 1 2 1 に規定される方法にて測定されたものである。

上記の非晶性熱可塑性樹脂の好ましい態様としては、例えば芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリ環状オレフィン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、およびポリアミノビスマレイミド樹脂、などが例示される。さらに好ましくは、これらの中でも成形加工性に優れ、より広範な分野に適用が可能な芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、およびポリ環状オレフィン樹脂が例示される。本発明の非晶性熱可塑性樹脂としては、上記の中でも機械的強度に特に優れる芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。また、芳香族ポリカーボネート樹脂は、単独のみならず、これに A B S 樹脂、芳香族ポリエステル樹脂などの他の熱可塑性樹脂を 1 種以上をブレンドして用いることができる。

本発明の樹脂組成物-I において A 成分の非晶性熱可塑性樹脂として特に好適であり、また樹脂組成物-II および-III において A 成分として使用する芳香族ポリカーボネート樹脂について説明する。

代表的な芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものであり、反応の方法としては界面重縮合法、熔融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノール A)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-

- ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール、4, 4'- (m-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) オキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エステル、2, 2-ビス (3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) スルフィド、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレンおよび9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンなどが挙げられる。
- 15 好ましい二価フェノールは、ビス (4-ヒドロキシフェニル) アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましい。

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

- 上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によってポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明のポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族（脂環族を含む）の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール（脂環族を含む）を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物で

あってもよい。

三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

- 5 分岐ポリカーボネートを生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については<sup>1</sup>H-NMR測定により算出することが可能である。
- 10

- 脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸(デカン二酸)、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、およびトリシクロデカンジメタノールなどが例示される。
- 15

- 20 さらにポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

- 芳香族ポリカーボネート樹脂は、上述した各種二価フェノールの異なるポリカーボネート、分岐成分を含有するポリカーボネート、各種のポリエステルカーボネート、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体など各種の芳香族
- 25 ポリカーボネートの2種以上を混合したものであってもよい。さらに下記に示す製造法の異なるポリカーボネート、末端停止剤の異なるポリカーボネートなど各種についても2種以上を混合したものが使用できる。

芳香族ポリカーボネートの重合反応において界面重縮合法による反応は、通常

- 二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用い
- 5 られる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃、反応時間は10分～5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。
- 10 また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールなどの単官能フェノール類を用いるのが好ましい。さらに単官能フェノール類としては、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシル
- 15 フェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。
- 溶融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボ
- 20 ネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には反応系を $1.33 \times 10^3 \sim 13.3$  Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度であ
- 25 る。
- カーボネートエステルとしては、置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などのエステルが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

- また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、
- 5 トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物などの触媒を用いることができる。さらにアルカリ（土類）金属のアルコキシド類、アルカリ（土類）金属の有機酸塩類、ホウ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、アンチモン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用
- 10 される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

- 溶融エステル交換法による反応ではフェノール性の末端基を減少するために、
- 15 重縮反応の後期あるいは終了後に、例えば2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることができる。

- さらに溶融エステル交換法では触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。かかる失活剤の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5～50
- 20 モルの割合で用いるのが好ましい。また重合後のポリカーボネートに対し、0.01～500ppmの割合、より好ましくは0.01～300ppm、特に好ましくは0.01～100ppmの割合で使用する。失活剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどのアンモニウム塩などが好
- 25 ましく挙げられる。

芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は特定されない。しかしながら粘度平均分子量は、10,000未満であると強度などが低下し、50,000を超えると成形加工特性が低下するようになるので、10,000～50,000

- 0の範囲が好ましく、12,000～30,000の範囲がより好ましく、15,000～28,000の範囲がさらに好ましい。この場合粘度平均分子量が上記範囲外であるポリカーボネートとを混合することも当然に可能である。すなわち、粘度平均分子量が50,000を超える高分子量の芳香族ポリカーボネート成分
- 5 含有することができる。

本発明でいう粘度平均分子量はまず次式にて算出される比粘度を20℃で塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート0.7gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度} (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

- 10  $[t_0]$ は塩化メチレンの落下秒数、 $t$ は試料溶液の落下秒数]

求められた比粘度を次式にて挿入して粘度平均分子量Mを求める。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

- 15 なお、本発明の樹脂組成物における粘度平均分子量を測定する場合は次の要領で行う。すなわち、該組成物を、その20～30倍重量の塩化メチレンに溶解し、かかる可溶分をセライト濾過により採取した後、溶液を除去して十分に乾燥し、塩化メチレン可溶分の固体を得る。かかる固体0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液から、上式により算出される20℃における比粘度を、オスト
- 20 ワルド粘度計を用いて求めることにより測定する。

本発明のB成分は50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しする層状珪酸塩である。さらに本発明において好適には、本発明のB成分は50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有し、かつ該陽イオン交換容量の40%以上が有機オニウムイオンでイオン交換されてなる層状珪酸塩である。

- 25 なお、以下“陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが層間にイオン交換されてなる層状珪酸塩”を、単に“有機化層状珪酸塩”と称する場合がある。B成分は、該陽イオン交換容量の50%以上、殊に60%以上が有機オニウムイオンで交換されていることが望ましい。



- B成分の層状珪酸塩は、 $\text{SiO}_2$ 連鎖からなる $\text{SiO}_4$ 四面体シート構造とAl、Mg、Li等を含む八面体シート構造との組み合わせからなる層からなり、その層間に交換性陽イオンの配位した珪酸塩（シリケート）または粘土鉱物（クレー）である。これらは例えば、スメクタイト系鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、および膨潤性雲母などに代表される。具体的には、スメクタイト系鉱物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スチブンサイト等が、膨潤性雲母としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母等が挙げられる。これら層状珪酸塩は、天然のもの
- 5      サイト、および膨潤性雲母などに代表される。具体的には、スメクタイト系鉱物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スチブンサイト等が、膨潤性雲母としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母等が挙げられる。これら層状珪酸塩は、天然のもの
- 10    および合成されたもののいずれも使用可能である。合成品は、例えば水熱合成、熔融合成、固体反応によって得ることができる。

- 層状珪酸塩の陽イオン交換容量は、50～200ミリ当量/100gである必要があるが、好ましくは80～150ミリ当量/100g、さらに好ましくは100～150ミリ当量/100gである。陽イオン交換容量は、土壤標準分析法
- 15    として国内の公定法となっているショーレンベルガー改良法によってCEC値として測定される。層状珪酸塩の陽イオン交換容量は、非晶性熱可塑性樹脂、殊に芳香族ポリカーボネート樹脂への良好な分散性を得るためには、50ミリ当量/100g以上の陽イオン交換容量が必要であるが、200ミリ当量/100gより大きくなると、非晶性熱可塑性樹脂の熱劣化が大きくなり、殊に本発明において
- 20    て好適な芳香族ポリカーボネート樹脂の熱劣化への影響が大きくなってくる。

層状珪酸塩は、そのpHの値が7～10であることが好ましい。pHの値が10より大きくなると、本発明において好適な芳香族ポリカーボネート樹脂の熱安定性を低下させる傾向が現れてくる。

- これらの層状珪酸塩の中でも、陽イオン交換容量などの点から、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性を持ったフッ素雲母が好適に用いられ、ベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトや合成フッ素雲母が、純度などの点からより好適である。さらに、良好な機械特性が
- 25    イット、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性を持ったフッ素雲母が好適に用いられ、ベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトや合成フッ素雲母が、純度などの点からより好適である。さらに、良好な機械特性が

得られる合成フッ素雲母が特に好ましい。

B成分の層状珪酸塩は、有機オニウムイオンが層状珪酸塩の層間にイオン交換されたものが好適である。該有機オニウムイオンは、通常ハロゲンイオン等との塩として取り扱われる。ここで有機オニウムイオンとしては、例えばアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオン等が挙げられ、オニウムイオンとしては1級、2級、3級、4級のいずれも使用できるが、4級オニウムイオンが好ましい。またオニウムイオンとしてアンモニウムイオンおよびホスホニウムイオンが好適である。

該イオン化合物には各種の有機基が結合したものが使用できる。有機基としてはアルキル基が代表的であるが、芳香族基をもったものでもよく、またエーテル基、エステル基、二重結合部分、三重結合部分、グリシジル基、カルボン酸基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、アミド基、オキサゾリン基など各種官能基を含有したものでもよい。

有機オニウムイオンの具体例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムの如き同一のアルキル基を有する4級アンモニウム；トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、およびトリメチルイコサニルアンモニウムの如きトリメチルアルキルアンモニウム；トリメチルオクタデセニルアンモニウムの如きトリメチルアルケニルアンモニウム；トリメチルオクタデカジエニルアンモニウムの如きトリメチルアルカジエニルアンモニウム；トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、およびトリエチルオクタデシルアンモニウムの如きトリエチルアルキルアンモニウム；トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアンモニウム、およびトリブチルオクタデシルアンモニウムの如きトリブチルアルキルアンモニウム；ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、および

- ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジアルキルアンモニウム；ジメチルジオクタデセニルアンモニウム、ジメチルジアルケニルアンモニウム；ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム、ジメチルジアルカジエニルアンモニウム；ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、およびジエチルジオクタデシルアンモニウムの如きジエチルジアルキルアンモニウム；ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテトラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、およびジブチルジオクタデシルアンモニウムの如きジブチルジアルキルアンモニウム；メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウムの如きメチルベンジルジアルキルアンモニウム；ジベンジルジヘキサデシルアンモニウムの如きジベンジルジアルキルアンモニウム；トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、およびトリテトラデシルメチルアンモニウムの如きトリアルキルメチルアンモニウム；トリオクチルエチルアンモニウム、およびトリドデシルエチルアンモニウムの如きトリアルキルエチルアンモニウム；トリオクチルブチルアンモニウム、およびトリデシルブチルアンモニウムの如きトリアルキルブチルアンモニウム；トリメチルベンジルアンモニウム等の芳香環を有する4級アンモニウム；トリメチルフェニルアンモニウムの如き芳香族アミン由来の4級アンモニウム；メチルジエチル〔PEG〕アンモニウム、およびメチルジエチル〔PPG〕の如きトリアルキル〔PAG〕アンモニウム；メチルジメチルビス〔PEG〕アンモニウムの如きジアルキルビス〔PAG〕アンモニウム；エチルトリス〔PEG〕アンモニウムの如きアルキルトリス〔PAG〕アンモニウム、並びに上記アンモニウムイオンの窒素原子がリン原子に置き換わったホスホニウムイオンが挙げられる。なお、これらの有機オニウムイオンは、単独の使用および2種以上の組合せの使用のいずれも選択できる。なお、上記“PEG”の表記はポリエチレングリコールを、“PPG”の表記はポリプロピレングリコールを、“PAG”の表記はポリアルキレングリコールを示す。ポリアルキレングリコールの分子量としては100～1,500のものが使用できる。

これら有機オニウムイオン化合物の分子量は、100～600であることがよ

- り好ましい。より好ましくは150～500である。分子量が600より多いときには、場合により芳香族ポリカーボネート樹脂など非晶性熱可塑性樹脂の熱劣化を促進したり、樹脂組成物の耐熱性を損なってしまう傾向が現れる。なお、かかる有機オニウムイオンの分子量は、ハロゲンイオン等のカウンターイオン分を
- 5 含まない有機オニウムイオン単体の分子量を指す。有機オニウムイオンを形成している有機基として、炭素数6～20のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を少なくとも1個有しているのが好ましい。また有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数10以下のアルキル基でありかつそのアルキル基の少なくとも1つは炭素数6～10であるのが特に好ましい。また有機オニウムイオン
- 10 化合物構造中のアルキル基として、その少なくとも1つが、炭素数6～10のアルキル基を用いることは、芳香族ポリカーボネート樹脂など非晶性熱可塑性樹脂の熱劣化を抑制する上で好ましい。有機オニウムイオン化合物は、層状珪酸塩の良好な分散のためには、炭素数6～8のアルキル基を有することが特に好ましい。
- 15 有機オニウムイオンの好ましい態様としては、トリメチルー $n$ -オクチルアンモニウム、トリメチルー $n$ -デシルアンモニウム、トリメチルー $n$ -ドデシルアンモニウム、トリメチルー $n$ -ヘキサデシルアンモニウム、トリメチルー $n$ -オクタデシルアンモニウム、メチルトリー $n$ -オクチルアンモニウム、エチルトリー $n$ -オクチルアンモニウム、ブチルトリー $n$ -オクチルアンモニウム、トリフェニルメチルアンモニウム、トリメチルー $n$ -オクチルホスホニウム、トリメチルー $n$ -デシルホスホニウム、トリメチルー $n$ -ドデシルホスホニウム、トリメチルー $n$ -ヘキサデシルホスホニウム、トリメチルー $n$ -オクタデシルホスホニウム、メチルトリー $n$ -オクチルホスホニウム、エチルトリー $n$ -オクチルホスホニウム、ブチルトリー $n$ -オクチルホスホニウム、トリフェニルメチルホスホ
- 20 ニウム等が挙げられる。
- 25

層状珪酸塩への有機オニウムイオンのイオン交換は、極性溶媒中に分散させた層状珪酸塩に、有機オニウムイオン化合物を添加し、析出してくるイオン交換化合物を収集することによって作製することができる。通常、このイオン交換反応

は、有機オニウムイオン化合物を層状珪酸塩のイオン交換容量の1当量に対して、  
1. 0～1. 5当量を加えて、ほぼ全量の層間の金属イオンを有機オニウムイオンで交換させるのが一般的である。しかしこのイオン交換容量に対する交換割合を一定の範囲に制御することも、芳香族ポリカーボネート樹脂など非晶性熱可塑性樹脂の熱劣化を抑制するうえで有効であることが期待される。ここで有機オニウムイオンでイオン交換される割合は、層状珪酸塩のイオン交換容量に対して40%以上であることが好ましい。かかるイオン交換容量の割合は好ましくは40～95%であり、特に好ましくは40～80%である。

有機オニウムイオンの交換割合は、交換後の化合物について、熱重量測定装置等を用いて、有機オニウムイオンの熱分解による重量減少を求めることにより算出することができる。

本発明で用いられるB成分の層状珪酸塩の、A成分との組成割合は、A成分100重量部あたり0. 1～50重量部、好ましくは0. 5～20重量部、さらに好ましくは0. 5～10重量部である。この組成割合が0. 1重量部より小さいときには芳香族ポリカーボネート樹脂など非晶性熱可塑性樹脂の機械特性の改良効果が見られず、また50重量部より大きくなると、組成物の熱安定性が低下し実用的な樹脂組成物は得られにくい。

本発明の樹脂組成物は上記A成分およびB成分の所定量からなり、B成分は  
(i) 50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換量を有すること、好ましくはその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオン交換されているものであるが、さらに望ましくはB成分は(ii) 樹脂組成物中においてその60%以上の数割合が100nm以下の厚みを有し、特に(iii) 樹脂組成物中のB成分における層状珪酸塩の底面間隔は、B成分単独における層状珪酸塩の底面間隔よりも0. 5mm以上小さいことを特徴とする。該特徴(iii) は、有機化層状珪酸塩を含有する樹脂組成物における層状珪酸塩の底面間隔が、有機化層状珪酸塩単独における層状珪酸塩の底面間隔に対して一定以上小さいことを特徴とする。

上記(ii) の特徴は、熱可塑性樹脂組成物（あるいは成形品）の透過型電子顕

微鏡撮影より求めることができる。すなわち、マイクロトームを用いて熱可塑性樹脂組成物（成形品）を50～100 nmの厚みを有する観察試料とし、該観察試料を約10,000倍の倍率において観察する。かかる観察写真から画像解析を行い層状珪酸塩の厚みを計測することにより上記(ii)の特徴に関する知見を得る

5 ことができる。

上記(ii)の特徴において、B成分は樹脂組成物中においてその70%以上の数割合が100nm以下の厚みを有することが好ましく、80%以上の数割合が100nm以下の厚みを有することがより好ましい。100nm以下の厚みのものの数割合が60%に満たない場合は、本発明の特徴である良好な表面平滑性と

10 剛性が得られなくなるため好ましくない。

上記 (iii) の特徴は、X線回折測定における回折線の回折角度から Bragg の条件により求められる。層状珪酸塩の底面間隔およびX線回折測定については、たとえば「粘土ハンドブック」(日本粘土学会編：技報堂出版)などに記載されている。有機化層状珪酸塩のX線回折測定を行うには、粉末状の試料を試料

15 台に充填して測定することができ、また組成物（成形品）中の層状珪酸塩のX線回折測定を行うには、組成物を例えば射出成形や押出成形などで平板に成形した後、平面部分を試料台開口部に、測定基準面と同一になるよう試料を設置し測定することができる。

上記 (iii) の特徴、すなわち樹脂組成物中の B 成分における層状珪酸塩の底面間隔は、B 成分単独における層状珪酸塩の底面間隔よりも小さいとは、その底面間隔が X 線回折測定において、その底面間隔に由来する回折ピークの回折角度 ( $2\theta$ ) が大きくなることを意味する。具体的には、特徴 (iii) においては、0.5 nm 以上小さい値であり、0.7 nm 以上小さい値がさらに好ましい。一方上限は 1.5 nm 以下が好ましく、1.2 nm 以下がより好ましい。

25 層状珪酸塩は樹脂組成物中においてある程度その層間で剥離し微分散する。その結果上記樹脂中の回折ピークはその層間が増加した（回折角度がB成分単独に比較して減少した）成分を含む場合がある。本発明の熱可塑性樹脂組成物はB成分が上記（iii）の特徴を有した上で、かかる層間の増加した回折ピークを有す

るものであってもよい。しかしながら層間がB成分単独に比較して大きくなった層状珪酸塩に由来する回折ピークの強度 ( $I_b$ ) に対し、層間がB成分単独に比較して小さくなった層状珪酸塩に由来する回折ピークの強度 ( $I_n$ ) が大きいことが好ましい。より好ましくは両者の比に  $I_b/I_n$  が 0.5 以下であり、さらに好ましくは  $I_b/I_n$  が 0.1 以下である。他の回折ピークが見られない場合もあることから  $I_b/I_n$  は 0 を取り得る。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、有機化層状珪酸塩を微分散させる（上記 (ii) の特徴）と共に、さらに該有機化層状珪酸塩の層間を縮める（上記 (iii) の特徴）ことにより、良好な剛性を有し、良好な表面外観（表面平滑性）を有し、さらに良好な熱安定性を有する熱可塑性樹脂組成物を得るに至ったものである。特に上記 (iii) の特徴は、熱可塑性樹脂組成物の熱安定性に大きく寄与していると考えられる。すなわち本発明の熱可塑性樹脂組成物がその熱安定性において良好である原因は、層状珪酸塩の層同士が互いに引き合うことにより層間に存在するイオン成分が外部に露出することなく層状珪酸塩の内部にとどまることにありと推定される。イオン成分は芳香族ポリカーボネート樹脂などの基体樹脂の劣化を促進する因子であると考えられる。

芳香族ポリカーボネート樹脂などの樹脂に層状珪酸塩を微分散させた樹脂組成物は、従来単に有機化層状珪酸塩などを層間部分で剥離させ、基体樹脂中において出来る限り微分散させることを課題としていた。したがって実用上の熱安定性については考慮されていないか、実際には不十分な場合が多かった。本発明においては、上記の推定部分に記載した技術的概念に基づき層間を取って縮める方法を用いることで、良好な分散性に基づく性能と熱安定性などの実用性とを両立することを可能とした。

本発明における上記 (iii) の特徴を達成する方法としては例えば次の方法が例示される。①層間が引き合う成分を層間に導入して層間距離を縮める（第3成分を配合する）。②層間に挿入された有機化剤同士を反応させ層間を引き合わせ層間距離を縮める。かかる反応方法としては電子線や放射線の照射などが挙げられる。特に低温下において照射することが好ましい。ここで特に前記①の方法が

簡便であり好適である。またかかる①および②の方法は、B成分を予めA成分と混合する前に行うことができ、A成分と混合するときに行うこともできる。予めA成分と混合する前に行う方法がより好ましい。

上記①の方法における第3成分としては、A成分の非晶性熱可塑性樹脂（例えばポリカーボネート樹脂）と親和性を有し、かつ親水性成分を有する化合物が好適である。したがって本発明の樹脂組成物はより好適には、さらにA成分100重量部あたり、(C) A成分の非晶性熱可塑性樹脂との親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物（C成分）50重量部以下、好ましくは0.1～50重量部を含有していることが有利である。

10 本発明のC成分は、非晶性熱可塑性樹脂（A成分）との親和性を有し、かつ親水性成分を有する化合物である。C成分は、非晶性熱可塑性樹脂および層状珪酸塩、殊に有機化層状珪酸塩の双方に対する良好な親和性を生み出す。非晶性熱可塑性樹脂および層状珪酸塩、殊に有機化層状珪酸塩双方に対する親和性は2種の成分の相溶性を向上させ、層状珪酸塩は非晶性熱可塑性樹脂中での微細かつ安定して分散するようになる。さらにC成分における親水性成分はその極性作用により層状珪酸塩の層間の電気的な反発力を中和することにより、または該層間の電荷を吸引することにより層間を縮小させるものと考えられる。

有機化層状珪酸塩の分散に関するかかるC成分の機能は、異種ポリマー同士を相溶化させるために使用されるポリマーアロイ用相溶化剤（コンパティビライザー）と同様と考えられる。したがってC成分は、低分子化合物よりも重合体であることが好ましい。また重合体は混練加工時の熱安定性にも優れる。重合体の平均繰り返し単位数は2以上であることが必要であり、5以上が好ましく、10以上がより好ましい。一方、重合体の平均分子量の上限においては数平均分子量で2,000,000以下であることが好ましい。かかる上限を超えない場合には  
25 良好な成形加工性が得られる。

本発明のC成分が重合体である場合その基本的構造としては、例えば次の構造(i)および(ii)を挙げることができる。

構造(i)：非晶性熱可塑性樹脂に親和性を有する成分を $\alpha$ 、親水性成分を $\beta$



- とするとき、 $\alpha$ と $\beta$ とからなるグラフト共重合体（主鎖が $\alpha$ 、グラフト鎖が $\beta$ 、並びに主鎖が $\beta$ 、グラフト鎖が $\alpha$ のいずれも選択できる。）、 $\alpha$ と $\beta$ とからなるブロック共重合体（ジ-、トリ-、などブロックセグメント数は2以上を選択でき、ラジアルブロックタイプなどを含む。）、並びに $\alpha$ と $\beta$ とからなるランダム共
- 5 重合体。 $\alpha$ 、 $\beta$ はそれぞれ単一の重合体だけでなく共重合体であってもよい。

ここで $\alpha$ および $\beta$ は重合体セグメント単位、および単量体単位のいずれも示す。 $\alpha$ 成分は非晶性熱可塑性樹脂との親和性の観点から重合体セグメント単位であることが好ましい。

- 構造 (ii)：非晶性熱可塑性樹脂に親和性を有する成分を $\alpha$ 、親水性成分を $\beta$
- 10 とするとき、 $\alpha$ の機能は重合体全体によって発現され、 $\beta$ は該 $\alpha$ 内に含まれる構造を有する重合体。

- すなわち $\alpha$ 単独では非晶性熱可塑性樹脂との親和性が十分ではないものの、 $\alpha$ と $\beta$ が組み合わせられ一体化されることにより、非晶性熱可塑性樹脂との良好な親和性が発現する場合である。 $\alpha$ 単独の場合にも非晶性熱可塑性樹脂との親和性が
- 15 良好であって、 $\beta$ との組合せによってさらに親和性が向上する場合もある。かかる態様は上記構造 (i) に含まれる。したがって構造 (i) および (ii) はその一部を重複することがある。一方、構造 (i) は $\alpha$ 単独では非晶性熱可塑性樹脂との親和性が十分ではあるが、 $\alpha$ と $\beta$ が組み合わせられ一体化されることにより、非晶性熱可塑性樹脂との良好な親和性が逆に低下する態様もあり得る。当然のこ
- 20 とながらかかる態様はC成分に含まれる。

上記構造 (i) および (ii) は本発明においていずれも選択できる。殊に構造 (i) の条件および構造 (ii) の条件を共に満足する態様、すなわち $\alpha$ のみでも非晶性熱可塑性樹脂に対する親和性が高く、 $\beta$ が付加したC成分全体においてさらにその親和性が高くなる態様が好適である。

- 25 本発明におけるC成分において、非晶性熱可塑性樹脂に親和性を有する成分（以下、上記に従い $\alpha$ と称する場合がある）について説明する。上記の如くC成分は、ポリマーアロイにおける相溶化剤と同様の働きをすることから、 $\alpha$ には相溶化剤と同様の重合体に対する親和性が求められる。したがって $\alpha$ は非反応型

と反応型とに大略分類できる。

非反応型では、以下の要因を有する場合に親和性が良好となる。すなわち、非晶性熱可塑性樹脂と $\alpha$ との間に、①化学構造の類似性、②溶解度パラメータの近似性（溶解度パラメータの差が $1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以内、すなわち約2.

- 5 0 5 (MPa) $^{1/2}$ 以内が目安とされる)、③分子間相互作用（水素結合、イオン間相互作用など）、およびランダム重合体特有の擬引力的相互作用などの要因を有することが望まれる。これらの要因は相溶化剤とポリマーアロイのベースになる重合体との親和性を判断する指標としても知られている。

- また反応型では、相溶化剤において非晶性熱可塑性樹脂と反応性を有する官能  
10 基として知られた各種を挙げることができる。例えば非晶性熱可塑性樹脂として好適な芳香族ポリカーボネート樹脂に対しては、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリン基、エステル基、エステル結合、カーボネート基、およびカーボネート結合などを例示することができる。

- 一方で、非晶性熱可塑性樹脂と $\alpha$ が良好な親和性を得た場合、その結果として  
15 非晶性熱可塑性樹脂と $\alpha$ との混合物において単一のガラス転移温度( $T_g$ )を示すか、または非晶性熱可塑性樹脂の $T_g$ が $\alpha$ の $T_g$ の側に移動する挙動が認められることも広く知られるところである。本発明において親和性を有する成分( $\alpha$ )として、かかる挙動を有する成分をその態様の1つとして挙げることができる。

- 20 上記の如く、本発明のC成分における非晶性熱可塑性樹脂と親和性を有する成分( $\alpha$ )は、各種の要因によりその親和性を発揮することが可能である。中でも $\alpha$ は非反応型であることが好ましく、殊に溶解度パラメータが近似することにより良好な親和性を発揮することが好ましい。これは反応型に比較して非晶性熱可塑性樹脂との親和性により優れるためである。また反応型は過度に反応性を高め  
25 た場合、副反応によって重合体の熱劣化が促進される欠点がある。

非晶性熱可塑性樹脂およびC成分の $\alpha$ の溶解度パラメータは次の関係を有することが好ましい。すなわち、非晶性熱可塑性樹脂(A成分)の溶解度パラメータを $\delta_A \text{ ((MPa)}^{1/2})$ 、およびC成分における $\alpha$ の溶解度パラメータまたはC

成分全体の溶解度パラメータを  $\delta_a$  ( $(\text{MP a})^{1/2}$ ) としたとき、次式の間係を有することが好ましい。

$$\delta_a = \delta_A \pm 2 \quad ((\text{MP a})^{1/2})$$

例えば、A成分として好適な芳香族ポリカーボネート樹脂の溶解度パラメータは通常約  $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  (すなわち約  $20.5 \text{ ((MP a})^{1/2})$ ) とされていることから、かかるA成分がポリカーボネート樹脂の場合における  $\delta_a$  は  $18.5 \sim 22.5 \text{ ((MP a})^{1/2})$  の範囲が好ましく、 $19 \sim 22 \text{ ((MP a})^{1/2})$  の範囲がより好ましい。

例えばA成分として好適な芳香族ポリカーボネート樹脂におけるかかる溶解度パラメータ  $\delta_a$  を満足する重合体成分の具体例は、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、およびシクロヘキサンジメタノール共重合ポリエチレンテレフタレートなどに代表される)、および脂肪族ポリエステル (ポリカプロラクトンに代表される) などのポリエステル系重合体が挙げられる。またかかる具体例としては、スチレンポリマー、アルキル (メタ) アクリレートポリマー、およびアクリロニトリルポリマー (例えばポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリメチルメタクリレート、スチレンーメチルメタクリレート共重合体、およびスチレンーアクリロニトリル共重合体などに代表される) などのビニル系重合体を挙げるることができる。本発明の組成物の耐熱性の保持のためには、 $T_g$  の高い重合体成分を用いることが好ましい。

ここで溶解度パラメータは、「ポリマーハンドブック 第4版」(A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, 1999年) 中に記載された  $S_{\text{mall}}$  の値を用いた置換基寄与法 (Group contribution methods) による理論的な推算方法が利用できる。また非晶性熱可塑性樹脂の  $T_g$  は JIS K 7121 に準拠した示差走査熱量計 (DSC) 測定により求めることが可能である。

上記のA成分の非晶性熱可塑性樹脂に親和性を有する成分  $\alpha$  は、C成分中5重量%以上であることが好ましく、10重量%以上がより好ましく、30重量%以

上がさらに好ましく、50重量%以上が特に好ましい。C成分全体を $\alpha$ とする態様も可能であることから上限は100重量%であってよい。

次に本発明におけるC成分の親水性成分（以下、上記に従い $\beta$ と称する場合がある）について説明する。かかる親水性成分は、親水基（水との相互作用の強い有機性の原子団）を有する単量体および親水性重合体成分（重合体セグメント）より選択される。親水基はそれ自体広く知られている。例えば化学大辞典（共立出版、1989年）によれば、下記の基が例示される。

1) 強親水性の基：

10            $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOM}$ 、  
              $-\text{NR}_3\text{X}$ （R：アルキル基、X：ハロゲン原子、M：アルカリ金属、  
              $-\text{NH}_4$ ） など

2) あまり親水性の強くない基：

$-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NHCONH}_2$  など

3) 親水性の小さい基：

15            $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CS}$  など

上記1)～3)の群の中で本発明における親水基は1)および2)に分類されるものが使用される。上記の例示以外にも、1)強親水性の基としてはスルフィン基などが例示され、2)あまり親水性の強くない基としては、カルボン酸無水物基、オキサゾリン基、ホルミル基およびピロリドン基などが例示される。

20    上記2)の群は非晶性熱可塑性樹脂、殊に本発明において好適な芳香族ポリカーボネート樹脂の熔融加工時の熱安定性により優れるため好ましい。親水性が高すぎる場合には芳香族ポリカーボネートなどの熱劣化が生じやすくなる。これはかかる親水基が直接カーボネート結合と反応し、熱分解反応を生じるためである。

25    なお、本発明の親水基は1価および2価以上のいずれも含む。C成分が重合体の場合、2価以上の官能基とは該基が主鎖を構成しないものをいい、主鎖を構成するものは結合として官能基とは区別する。具体的には、主鎖を構成する炭素などの原子に付加した基、側鎖の基、および分子鎖末端の基は、2価以上であっても官能基である。

親水基のより具体的な指標は、溶解度パラメータである。溶解度パラメータの値が大きいほど親水性が高くなることは広く知られている。基ごとの溶解度パラメータは、Fedorsによる基ごとの凝集エネルギー ( $E_{coh}$ ) および基ごとのモル体積 ( $V$ ) より算出することができる (「ポリマー・ハンドブック 第4版」 (A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION), VII/685頁、1999年、またはPolym. Eng. Sci., 第14巻, 147および472頁, 1974年)。かかる算出方法は簡便であり広く知られる。さらに親水性の大小関係のみを比較する観点からは、凝集エネルギー ( $E_{coh}$ ) をモル体積 ( $V$ ) で除した数値 ( $E_{coh}/V$ ; 以下単位は“J/cm<sup>3</sup>”とする) を親水性の指標として使用できる。

本発明のC成分における $\beta$ に含まれる親水基は、 $E_{coh}/V$ が600以上であることが必要である。好ましくは $E_{coh}/V$ は800以上であり、800以上の場合には本発明のA成分として好適な芳香族ポリカーボネート樹脂におけるカーボネート結合の $E_{coh}/V$ を超え、カーボネート結合よりも高い親水性を有する。さらに $E_{coh}/V$ は900以上がより好ましく、950以上がさらに好ましい。

上述のとおり、親水性が高すぎる場合には本発明において好適な芳香族ポリカーボネート樹脂の熱劣化が生じやすくなる。したがって $E_{coh}/V$ は2,500以下が好ましく、2,000以下がより好ましく、1,500以下がさらに好ましい。

C成分の親水性成分 ( $\beta$ ) として、親水性重合体成分 (重合体セグメント) も選択される。したがってC成分の重合体中に含まれる親水性重合体のセグメントは $\beta$ となる。親水性重合体は広く知られ、例えばポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸金属塩 (キレート型を含む)、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、およびポリヒドロキシエチルメタクリレートなどが例示される。これらの中でもポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、およびポリヒドロキシエチルメタクリレートが好ましく例示される。これらは良好な親水性と本発明において好適な芳香族ポリカーボネート樹脂に対する熱安定性 (溶融加工

時の芳香族ポリカーボネートの分解の抑制)とを両立できるためである。なお、ポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドが好ましい。

- 5 親水基を有する単量体および親水性重合体成分のいずれにおいても、 $\beta$ は酸性の官能基(以下単に“酸性基”と称する場合がある)を有することが好ましい。酸性基は本発明において好適な芳香族ポリカーボネート樹脂の熔融加工時の熱劣化を抑制する。これはかかる酸性基は層間を電気的作用によって縮小する効果に優れるためと考えられる。

- 10 中でも窒素原子を含まない酸性基がより好適である。アミド基やイミド基などの窒素原子を含む官能基は熔融加工時の芳香族ポリカーボネート樹脂の熱劣化を十分には抑制しない場合がある。これは窒素原子が局所的に塩基性を有しカーボネート結合の熱分解を生じさせるためと考えられる。

酸性基としてはカルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸基、およびスルフィン酸基以外に、ホスホン酸基およびホスフィン酸基などが例示される。

- 15 本発明のC成分における $\beta$ の割合は、 $\beta$ が親水基を有する単量体の場合、官能基1つ当たりの分子量である官能基当量として60~10,000であり、70~8,000が好ましく、80~6,000がより好ましく、100~3,000がさらに好ましい。またC成分における $\beta$ の割合は、 $\beta$ が親水性重合体セグメントの場合、C成分100重量%中 $\beta$ が5~95重量%であり、10~90重量%が好ましく、30~70重量%がより好ましく、30~50重量%がさらに好ましい。

- 25 非晶性熱可塑性樹脂に対して親和性を有する成分( $\alpha$ )と親水性成分( $\beta$ )とを有する化合物(C成分)の製造方法としては、 $\beta$ の単量体と $\alpha$ を構成する単量体とを共重合する方法、 $\beta$ の重合体成分を $\alpha$ とブロックまたはグラフト共重合する方法、および $\beta$ を $\alpha$ に直接反応させて付加する方法などが例示される。

本発明のC成分の好ましい態様として、“芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつ酸性の官能基を有する重合体”、“芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつポリアルキレンオキシドセグメントを有する重合体”、“芳香族ポリカ

一ボネートとの親和性を有しかつオキサゾリン基を有する重合体”、または“芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつ水酸基を有する重合体”が例示される。これらのC成分として好ましい態様の重合体においては、その分子量は重量平均分子量において1万～100万の範囲が好ましく、5万～50万の範囲がより好ましい。かかる重量平均分子量は標準ポリスチレン樹脂による較正直線を使用したGPC測定によりポリスチレン換算の値として算出されるものである。

上記の中でも芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつ酸性の官能基を有する重合体が好ましく、さらに好ましくは芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつカルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基とを有する重合体である。また、芳香族ポリカーボネートの耐熱性保持効果の観点から、重合体は芳香環成分を主鎖に有するもの、およびスチレン成分を主鎖に有するものが好ましい。上記の点からカルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基を有するスチレン系重合体（C-1成分）が本発明のC成分として特に好適である。

15 本発明のC成分の組成割合は、A成分100重量部あたり0.1～50重量部が好ましく、0.5～20重量部がより好ましく、1～12重量部がさらに好ましい。0.1重量部より少ない場合には層状珪酸塩の分散効果が十分でなく、また芳香族ポリカーボネートの熱劣化を抑制する効果も不十分となる場合がある。また50重量部を超えると耐衝撃性および耐熱性などが低下する場合がある。

20 本発明のC成分として特に好適なカルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基を有するスチレン系重合体（C-1成分）について詳述する。かかるカルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基の割合としては、0.1～12ミリ当量/gが好ましく、0.5～5ミリ当量/gがより好ましい。ここでC-1成分における1当量とは、カルボキシル基が1モル存在することをい  
25 い、かかる値は水酸化カリウムなどの逆滴定により算出することが可能である。

カルボキシル基の誘導体からなる官能基としては、カルボキシル基の水酸基を（i）金属イオンで置換した金属塩（キレート塩を含む）、（ii）塩素原子で置換した酸塩化物、（iii）-ORで置換したエステル（Rは一価の炭化水素基）、

(i v)  $-O(CO)R$  で置換した酸無水物 ( $R$  は一価の炭化水素基)、(v)  $-NR_2$  で置換したアミド ( $R$  は水素または一価の炭化水素基)、並びに (v i) 2つのカルボキシル基の水酸基を  $=NR$  で置換したイミド ( $R$  は水素または一価の炭化水素基) などを挙げることができる。

- 5   カルボキシル基および/またはその誘導体からなる官能基 (以下、単に“カルボキシル基類”と称する) を有するスチレン系重合体の製造方法としては、従来公知の各種の方法を取ることができる。例えば、(a) カルボキシル基を有する単量体とスチレン系単量体とを共重合する方法、および (b) スチレン系重合体に対してカルボキシル基類を有する化合物または単量体を結合または共重合する
- 10   方法などを挙げることができる。

- 上記 (a) の共重合においては、ランダム共重合体の他に交互共重合体、ブロック共重合体、テーパー共重合体などの各種形態の共重合体を使用できる。また共重合の方法においても溶液重合、懸濁重合、塊状重合などのラジカル重合法
- 15   の他、アニオンリビング重合法やグループトランスファー重合法などの各種重合方法を取ることができる。さらに一旦マクロモノマーを形成した後重合する方法も可能である。

- 上記 (b) の方法は、一般的にはスチレン系重合体または共重合体に必要に応じて、パーオキサイドや 2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン (ジクミル) などのラジカル発生剤を加えて、高温化で反応または共重合する方法を挙げ
- 20   ることができる。かかる方法はスチレン系重合体または共重合体に熱的に反応活性点を生成し、かかる活性点に反応する化合物または単量体を反応させるものである。反応に要する活性点を生成するその他の方法として、放射線や電子線の照射やメカノケミカル手法による外力の付与などの方法も挙げられる。さらにスチ
- 25   レン系共重合体中に予め反応に要する活性点を生成する単量体を共重合しておく方法も挙げられる。反応のための活性点としては不飽和結合、パーオキサイド結合、および立体障害が高く熱的に安定なニトロオキシドラジカルなどを挙げることができる。

上記カルボキシル基類を有する化合物または単量体としては、例えば、アクリ



ル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド等の無水マレイン酸の誘導体、並びにグルタルイミド構造やアクリル酸と多価の金属イオンで形成されたキレート構造等が挙げられる。これらの中でも金属イオンや窒素原子を含まない官能基を有する単量体が好適であり、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基を有する単量体がより好適である。これらの中でも特に好ましくは無水マレイン酸である。

また、スチレン系化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $tert$ -ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ビニルナフタレン等を用いることができるが、特にスチレンが好ましい。

さらに、これらの化合物と共重合可能な他の化合物、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等を共重合成分として使用しても差し支えない。

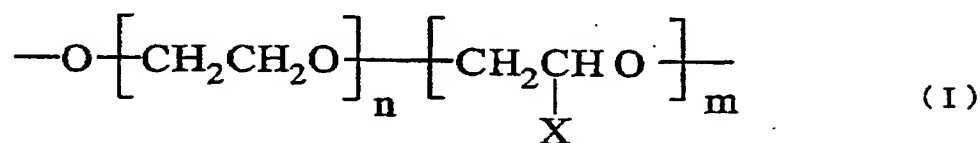
上記カルボキシル基類を有するスチレン系重合体のうち、本発明において好適であるのは、カルボキシル基および/またはその誘導体からなる官能基を有する単量体を共重合してなるスチレン系共重合体である。かかる共重合体においては比較的多くのカルボキシル基類を安定してスチレン系重合体中に含むことが可能となるためである。より好適な態様としてカルボキシル基類を有する単量体とスチレン系単量体とを共重合してなるスチレン系共重合体を挙げることができる。そして殊に好適な態様はスチレン-無水マレイン酸共重合体である。スチレン-無水マレイン酸共重合体は、層状珪酸塩中のイオン成分および芳香族ポリカーボネート樹脂のいずれに対しても高い相溶性を有することから、有機化層状珪酸塩(B成分)を良好に微分散させる。さらにカルボン酸無水物基の作用により層状珪酸塩、殊に有機化層状珪酸塩の層間を有効に縮小させ、その結果良好な熱安定性を樹脂組成物に与える。またかかる共重合体それ自体の熱安定性が良好であるため、芳香族ポリカーボネート樹脂の溶融加工に必要な高温条件に対しても高い安定性を有する。

上記カルボキシル基類を有する単量体を共重合してなるスチレン系共重合体の組成については上述のβの割合における条件を満足する範囲内において何ら制限はないが、カルボキシル基類を有する単量体を1～30重量%、スチレン系化合物99～70重量%および共重合可能な他の化合物0～29重量%の範囲のものを  
 5 用いるのが好ましく、カルボキシル基類を有する単量体を1～30重量%、スチレン系化合物99～70重量%のものが特に好ましい。

また、本発明のC成分の好ましい態様である前記C-1成分の分子量は特に制限されない。C-1成分の重量平均分子量は1万～100万の範囲にあることが好ましく、5万～50万の範囲がより好ましい。なお、ここで示す重量平均分子  
 10 量は、標準ポリスチレン樹脂による較正直線を使用したGPC測定によりポリスチレン換算の値として算出されたものである。

次に本発明のC成分として他の好適なポリアルキレンオキシドセグメントを有する重合体、殊に好ましいポリエーテルエステル共重合体(C-2成分)について説明する。

15 ポリエーテルエステル共重合体は、ジカルボン酸、アルキレングリコール、およびポリ(アルキレンオキシド)グリコール、並びにこれらの誘導体から重縮合を行うことで製造される重合体である。殊に好適な例としては、下記式(I)で示されるポリアルキレンオキシド単位を有するポリ(アルキレンオキシド)グリ  
 20 コールあるいはその誘導体(C-2-1成分)、テトラメチレングリコールを65モル%以上含有するアルキレングリコールあるいはその誘導体(C-2-2成分)、およびテレフタル酸を60モル%以上含有するジカルボン酸あるいはその誘導体(C-2-3成分)から製造される共重合体である。



25

(ここで、Xは一価の有機基を表し、nおよびmはいずれも0を含む整数であり、

かつ  $10 \leq (n+m) \leq 120$  である。 $m$  が 2 以上の場合  $X$  は互いに同一および異なる態様のいずれも選択できる。)

上記式 (I) において  $X$  は  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 、および  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  から選択される少なくとも 1 種の置換基が好ましい。 $X$

5 がこれら以外の場合には置換基による立体障害が大きくなり共重合体の重合度を上げることが困難となる。また  $n+m$  が 10 未満の場合には層状珪酸塩が十分に分散しない場合があり、 $n+m$  が 120 を超える場合には、重合度の高いポリエーテルエステル共重合体を得られ難くなり、 $C-2$  成分の相溶化機能が低下する場合がある。

10 上記式 (I) におけるポリアルキレンオキシド成分は、ポリエチレンオキシド成分と置換基  $X$  を有する成分とのランダム共重合体、テーパー共重合体およびブロック共重合体のいずれも選択できる。上記式 (I) におけるポリアルキレンオキシドは、特に  $m=0$ 、すなわちポリエチレンオキシド成分のみからなる重合体成分が好ましい。

15  $C-2-1$  成分の共重合割合は、全グリコール成分の 30~80 重量%であり、より好適には 40~70 重量%である。 $C-2-1$  成分が 30 重量%より少ない場合には層状珪酸塩は十分に分散されず、機械特性の低下や外観の悪化を生ずる場合がある。 $C-2-1$  成分が 80 重量%より多い場合にも層状珪酸塩は十分に分散されず、またポリエーテルエステル共重合体自身の強度低下も加わることで、  
20 機械特性の低下や外観の悪化を生ずる場合がある。

$C-2$  成分のポリエーテルエステル共重合体の  $C-2-2$  成分においては、テトラメチレングリコール以外のジオールを共重合することができる。かかるジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールが例示される。 $C-2-2$  成分中テトラメチレングリコールは 65 モル%以上であり、75 モル%以上が好ましく、85 モル%以上がより好ましい。テトラメチレングリコールが 65 モル%未満のポリエーテルエステル共重合体は、樹脂組成物の成形性の低下を

招く。

ポリエーテルエステル共重合体のジカルボン酸あるいはその誘導体（C-2-3成分）においては、テレフタル酸以外のジカルボン酸（カルボキシル基の数が2を超えるものを含む）を共重合することができるかかするジカルボン酸として

5 は、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸が例示される。イソフタル酸を共重合したポリエーテルエステル共重合体はC-2成分として特に好適である。C-2-3成分中テレフタル酸は60モル%以上であり、70モル%以上が好ましく、75～95モル%がよ

10 り好ましい。テレフタル酸が60モル%未満のポリエーテルエステル共重合体は、共重合体の重合度が低下しやすく、十分な重合度のポリエーテルエステル共重合体の製造が困難となるため好ましくない。

以上本発明の樹脂組成物-I、-IIおよび-IIIにおいて共通して使用されるA成分、B成分およびC成分について説明した。次に本発明の樹脂組成物-I、

15 -IIおよび-IIIのそれぞれの主題と特徴を説明する。

樹脂組成物-Iは、(A) A成分が非晶性熱可塑性樹脂であり、(B) B成分が下記(i)～(iii)を満足する層状珪酸塩であり、A成分100重量部およびB成分0.1～50重量部の割合よりなる。

(i) 50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イ

20 オン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている、

(ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する、かつ

(iii) 樹脂組成物中の層状珪酸塩（B成分）の底面間隔は該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも0.5nm以上小さい値を有する。

25 樹脂組成物-Iは、樹脂成分（A成分）が芳香族ポリカーボネート樹脂あるいはそれ以外の非晶性熱可塑性樹脂のいずれであってもよく、またB成分は前記(i)～(iii)の要件を全て満足する層状珪酸塩である。またC成分を、必ずしも含むことは必須ではないが、含まれることは好ましい態様である。従ってC

成分はA成分100重量部に対して0～50重量部、好適には0.1～50重量部の割合である。

樹脂組成物-II は、(A) A成分が芳香族ポリカーボネート樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂であり、(B) B成分が下記(i) および(ii) を満足する層状珪酸塩であり、(C) C成分が芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物である。この樹脂組成物-II は、A成分100重量部、B成分0.1～50重量部およびC成分0.1～50重量部の組成よりなる。

- (i) 50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する、
- 10 (ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する。

また樹脂組成物-III は、(A) A成分が芳香族ポリカーボネート樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂であり、(B) B成分が下記(i)～(iii)の要件を全て満足する層状珪酸塩であり、A成分100重量部およびB成分0.1～50重量部の割合よりなる。

- (i) 50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている、
- (ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する、かつ
- 20 (iii) 樹脂組成物中の層状珪酸塩(B成分)の底面間隔は該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも0.5nm以上小さい値を有する。

樹脂組成物-III は、C成分を含むことは必ずしも必須ではないが、含まれることは好ましい態様である。従ってC成分はA成分100重量部に対して0～50重量部、好適には0.1～50重量部の割合である。

- 25 前記した樹脂組成物-II および-III は、樹脂成分(A成分)の50重量%以上が芳香族ポリカーボネート樹脂であり、好ましくは樹脂成分の60～100重量%が、特に好ましくは70～100重量%が芳香族ポリカーボネート樹脂である。A成分が芳香族ポリカーボネート樹脂および他の樹脂の混合物である場合、

他の樹脂は特に制限されないが、芳香族ポリカーボネート樹脂に通常混合して使用されるものであればよい。その他の樹脂として好ましい代表例として、スチレン系樹脂および芳香族ポリエステル樹脂が挙げられる。これらの樹脂はA成分中0～50重量%、好ましくは0～40重量%使用される。他の樹脂を含む場合その割合は1～50重量%、好ましくは2～40重量%である。これらスチレン系樹脂および芳香族ポリエステルの具体例については、以下具体的に説明するが、これら樹脂はC成分として使用することがある化合物は含まれない。

本発明の樹脂組成物—Iおよび—IIにおいて、A成分中他の樹脂としてのスチレン系樹脂とは、スチレン系単量体と必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体およびゴム質重合体より選ばれる1種以上を重合して得られるスチレン系樹脂である。

前記スチレン系樹脂成分に用いられるスチレン系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、トリブロムスチレン等のスチレン誘導体であり、特にスチレンが好ましい。さらにこれらは単独または2種以上用いることができる。

前記スチレン系単量体と共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸のアリールエステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等のアクリル酸のアルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アリールエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等のメタク

- リル酸アルキルエステル；グリシジルメタクリレートの如きエポキシ基含有メタクリル酸エステル；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその無水物が挙げられる。

- 前記スチレン系単量体と共重合可能なゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン・ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルおよびブタジエンの共重合体、ブタジエン・
- 10 イソプレン共重合体等のジエン系共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン・ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体等のエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、エチレン・メタクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート共重合体等のエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン
- 15 と脂肪族ビニルとの共重合体、エチレン・プロピレン・ヘキサジエン共重合体等のエチレンとプロピレンと非共役ジエンターポリマー、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴム（以下IPN型ゴム）等が挙げられる。
- 20 かかるスチレン系樹脂の具体例としては、例えばポリスチレン、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS）、水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（水添SBS）、水添スチレン・イソプレン・スチレン共重合体（SEPS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS樹脂）、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体（MBS樹脂）、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（MABS樹脂）、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体（AAS樹脂）、
- 25 アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体（AES樹脂）

脂) およびスチレン・I P N型ゴム共重合体等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。なお、かかるスチレン系樹脂はその製造時にメタロセン触媒等の触媒使用により、シンジオタクチックポリスチレン等の高い立体規則性を有するものであってもよい。さらに場合によっては、アニオンリビング重合、ラジカルリビング重合等の方法により得られる、分子量分布の狭い重合体および共重合体、ブロック共重合体、および立体規則性の高い重合体、共重合体を使用することも可能である。これらの中でもポリスチレン (P S)、耐衝撃性ポリスチレン (H I P S)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (A S樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体 (M B S樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (A B S樹脂) が好ましく、A B S樹脂が最も好ましい。また、スチレン系樹脂を2種以上混合して使用することも可能である。

かかるA B S樹脂とは、ジエン系ゴム成分にシアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物をグラフト重合した熱可塑性グラフト共重合体とシアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体の混合物である。このA B S樹脂を形成するジエン系ゴム成分としては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレンおよびスチレン-ブタジエン共重合体等のガラス転移点が10℃以下のゴムが用いられ、その割合はA B S樹脂成分100重量%中5~80重量%であるのが好ましく、特に好ましくは10~50重量%である。ジエン系ゴム成分にグラフトされるシアン化ビニル化合物としては、前記のものをあげることができ、特にアクリロニトリルが好ましく使用できる。またジエン系ゴム成分にグラフトされる芳香族ビニル化合物としては、同様に前記のものを使用できるが、特にスチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンが好ましく使用できる。かかるジエン系ゴム成分にグラフトされる成分の割合は、A B S樹脂成分100重量%中95~20重量%が好ましく、特に好ましくは50~90重量%である。さらにかかるシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物の合計量100重量%に対して、シアン化ビニル化合物が5~50重量%、芳香族ビニル化合物が95~50重量%であることが好ましい。さらに上記のジエン系ゴム成分にグラフトされる成分の一部についてメチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、無水マレイン酸、N置換マレイミ



ド等を混合使用することもでき、これらの含有割合はABS樹脂成分中15重量%以下であるものが好ましい。さらに反応で使用する開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等は必要に応じて、従来公知の各種のものが使用可能である。

ABS樹脂においては、ゴム粒子径は重量平均粒子径において0.1~5.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.15~1.5  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.2~1  $\mu\text{m}$ である。かかるゴム粒子径の分布は単一の分布であるものおよび2山以上の複数の山を有するもののいずれもが使用可能であり、さらにそのモルフォロジーにおいてもゴム粒子が単一の相をなすものであっても、ゴム粒子の周りにオクルード相を含有することによりサラミ構造を有するものであってもよい。

10 またABS樹脂がジエン系ゴム成分にグラフトされないシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物を含有することは従来からよく知られているところであり、本発明のABS樹脂においてもかかる重合の際に発生するフリーの重合体成分を含有するものであってもよい。かかるフリーのシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物からなる共重合体の分子量は、好ましくは還元粘度(d1  
15 /g)で0.2~1.0、より好ましくは0.25~0.5であるものである。

またグラフトされたシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物の割合はジエン系ゴム成分に対して20~200重量%が好ましく、より好ましくは20~70重量%のグラフト率のものである。

このABS樹脂は塊状重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの方法で製造された  
20 ものでもよく、また共重合の方法も一段で共重合しても、多段で共重合してもよい。また、かかる製造法により得られたABS樹脂に芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル成分とを別途共重合して得られるビニル化合物重合体をブレンドしたものも好ましく使用できる。

本発明の樹脂組成物-Iおよび-II中、樹脂成分(A成分)として使用する  
25 ことができる他の樹脂としての芳香族ポリエステル樹脂とは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体と、ジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルト

フタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、2, 5-アントラセンジカルボン酸、2, 6-アントラセンジカルボン酸、4, 4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸が好適に用いられ、特にテレフタル酸または2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。

- 10 芳香族ジカルボン酸は二種以上を混合して使用してもよい。なお少量であれば、該ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等を一種以上混合使用することも可能である。

- また本発明の芳香族ポリエステルの成分であるジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの如き脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等、2, 2-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンの如き芳香環を含有するジオール等およびそれらの混合物等が挙げられる。さらに少量であれば、分子量400~6,000の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合してもよい。

- 25 また本発明の芳香族ポリエステルは少量の分岐剤を導入することにより分岐させることができる。分岐剤の種類に制限はないがトリメシン酸、トリメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトール等が挙げられる。

芳香族ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(P

- ET)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレン-1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、等の他、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、等のような共重合ポリエステルおよびこれらの混合物が好ましく使用できる。熱的性質および機械的性質が求められる場合、これらの中でもジオール成分として、エチレングリコールを使用したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、さらに芳香族ポリエステル樹脂 100 重量% 中ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが 50 重量% 以上のものが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが 50 重量% 以上のものが好ましい。また、成形性、および機械的性質のバランスが求められる場合、ジオール成分として、ブチレングリコールを使用したポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートが好ましく、さらに重量比でポリブチレンテレフタレート/ポリエチレンテレフタレートが 2 ~ 10 の範囲が好ましい。

- また得られた芳香族ポリエステル樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合以外に、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して反応性を有する化合物を反応させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

- かかる芳香族ポリエステル樹脂の製造方法については、常法に従い、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水、低級アルコールまたはジオールを反応系外に排出することにより行われる。例えば、ゲルマニウム含有重合触媒としては、ゲルマニウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコール、フェノール等が例示でき、さらに具体的には、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、テトラメトキシゲルマニウム等が例示できる。

またその際、従来公知の重縮合の前段階であるエステル交換反応において使用される、マンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の化合物を併せて使用でき、およびエステル交換反応終了後にリン酸または亜リン酸の化合物等により、かかる触媒を失活させて重縮合することも可能である。

- 5     また芳香族ポリエステル樹脂の分子量については特に制限されないが、 $\alpha$ -クロロフェノールを溶媒として35℃で測定した固有粘度が0.4～1.2、好ましくは0.6～1.15である。

- 本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、B成分以外の強化充填材をさらに配合することができる。強化充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ワラストナイト、カオリンクレー、マイカ、タルクおよび各種ウイスキー類（チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキーなど）といった一般に知られている各種フィラーを併用することができる。形状は繊維状、フレーク状、球状、中空状を自由に選択できる。ガラス繊維、炭素繊維およびガラスフレークなどは樹脂組成物の強度や耐衝撃性の向上のために
- 10     は好適である。一方本発明の樹脂組成物が有する極めて良好な表面外観（表面平滑性）をより有効に活用する場合には、強化充填材の大きさは微小であることが好ましい。具体的には繊維状充填材の場合にはその繊維径が、また板状充填材や粒状充填材の場合にはその大きさが、5  $\mu$ m以下が好ましく、4  $\mu$ m以下がより好ましく、3  $\mu$ m以下がさらに好ましい。下限は0.05  $\mu$ m程度が適切である。
- 15     かかる微小な強化充填材としてはタルク、ワラストナイト、カオリンクレー、および各種ウイスキー類が例示される。強化充填材の配合量は、全樹脂組成物100重量%あたり50重量%以下が適切であり、0.5～50重量%の範囲が好ましく、1～35重量%の範囲がより好ましい。かかる配合量が50重量%を超えると、成形加工性が悪化し、本発明の効果が得られないため好ましくない。
- 20     さらに本発明の目的を損なわない範囲で、他の例示されていない結晶性熱可塑性樹脂（例えば、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、およびポリフェニレンサルファイド樹脂等の結晶性熱可塑性樹脂）、難燃剤（例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭
- 25

- 素化ポリアクリレート、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホニトリルオリゴマー化合物、ホスホン酸アミド化合物、有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、シリコーン系難燃剤等）、難燃助剤（例えば、アンチモン酸ナトリウム、三酸化アンチモン等）、滴
- 5 下防止剤（フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン等）、核剤（例えば、ステアリン酸ナトリウム、エチレンーアクリル酸ナトリウム等）、酸化防止剤（例えば、ヒンダードフェノール系化合物、イオウ系酸化防止剤等）、衝撃改良剤、紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、滑剤、着色剤（染料、無機顔料等）、光拡散剤、帯電防止剤、流動改質剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系
- 10 防汚剤（微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛など）、赤外線吸収剤、フォトクロミック剤、および蛍光増白剤等を配合してもよい。これら各種の添加剤は、芳香族ポリカーボネート樹脂に配合する際の周知の配合量で利用することができる。

- 本発明の樹脂組成物は光線透過率にも優れる。したがって光拡散剤の配合による光拡散機能、白色顔料を配合した光高反射機能、および蛍光染料や蓄光顔料な
- 15 どの特殊染料の配合による意匠効果はより効果的に発揮される。光拡散剤としては、アクリル架橋粒子およびシリコーン架橋粒子などの高分子微粒子、並びにガラスパウダー、極薄ガラスフレークおよび炭酸カルシウム粒子などの無機微粒子が例示される。白色顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、および硫化亜鉛などが例示され、特に酸化チタンが好適である。さらにポリアルキル水素シロキサン
- 20 に代表されるシリコーン化合物などの有機表面処理剤により表面処理されている酸化チタンがより好適である。また蛍光染料としては、アンスラキノン系染料、ペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、チオキサントン系染料などに代表される各種の蛍光染料、並びにビスベンゾオキサゾリルースチルベン
- 25 ーチオフェン誘導体、およびクマリン誘導体などの蛍光増白剤が例示される。上記添加剤は、芳香族ポリカーボネート樹脂に配合する際の周知の配合量で利用することができる。

本発明の樹脂組成物は、リン含有熱安定剤を含むことが好ましい。かかるリン

- 含有熱安定剤としてはトリメチルホスフェート等のリン酸エステル、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、およびビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸エステル、並びにテトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト等の亜ホスホン酸エステルなど、芳香族ポリカーボネート樹脂のリン含有熱安定剤として広く知られた化合物が好適に例示される。
- かかるリン含有熱安定剤は全組成物100重量%中0.001～1重量%を含むことが好ましく、0.01～0.5重量%を含むことがより好ましく、0.01～0.2重量%を含むことがさらに好ましい。かかるリン含有熱安定剤の配合によりさらに熱安定性が向上し良好な成形加工特性を得ることができる。
- 15 本発明の樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば各成分、並びに任意に他の成分を予備混合し、その後溶融混練し、ペレット化する方法を挙げることができる。予備混合の手段としては、ナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などを挙げることができる。予備混合においては場合により押出造粒器やブリケットティングマシーン
- 20 ンなどにより造粒を行うこともできる。予備混合後、ベント式二軸押出機に代表される溶融混練機で溶融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。溶融混練機としては他にバンバリーミキサー、混練ロール、恒熱攪拌容器などを挙げることができるが、ベント式二軸押出機に代表される多軸押出機が好ましい。かかる多軸押出機を用いることにより強力なせん断力で有機化層状珪酸塩
- 25 は基体樹脂中に微分散させられる。一方その分散は層間を縮小させる作用が存在する下で行われることにより、層間のイオンの外部への露出は抑制される。結果して良好な分散と熱安定性とにより高度な両立が達成される。

さらに、本発明の樹脂組成物の溶融混練機による溶融混練において次の態様が

- より好適である。すなわち、50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換能を有する層状珪酸塩（B成分）と、A成分の非晶性熱可塑性樹脂との親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物（C成分）、殊に好適にはカルボキシル基および/またはその誘導体からなる官能基を有するスチレン系重合体（C-1成分）
- 5 とを予め熔融混練しておく。その後該熔融混練物とA成分の非晶性熱可塑性樹脂、殊に好適には芳香族ポリカーボネートとを多軸押出機により熔融混練する。かかる熔融混練方法は非晶性熱可塑性樹脂の熱安定性を向上させるため好ましい。芳香族ポリカーボネート樹脂においてはその分子量低下が特に抑制されるため好ましい熔融混練方法である。これはB成分とC成分とが予め熔融混練されることにより
- 10 よりB成分に対してC成分が十分に相互作用し、所定の効果が効率的に得られているためと考えられる。

本発明によれば、B成分およびC成分を予め熔融混練することによって得られた組成物は、樹脂殊に芳香族ポリカーボネート樹脂の添加剤としてそれ自体価値を有することが見出された。

- 15 かくして本発明によれば、（C）配合すべき樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物（C成分）100重量部および（B）50～200ミリ当量/gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている層状珪酸塩（B成分）1～100重量部よりなる樹脂の物性強化のための樹脂添加剤が提供される。
- 20 この樹脂添加剤においてC成分はスチレン-無水マレイン酸共重合体であることが好ましい。またこの樹脂添加剤は芳香族ポリカーボネート樹脂またはそれを50重量%以上含有する樹脂に配合するために有利に利用される。

- 本発明の樹脂組成物の有利な製造法は、より具体的には、例えば、（i）B成分とC成分をペント式二軸押出機にて熔融混練しペレット化したものを、再度A
- 25 成分と熔融混練する方法や、（i i）B成分とC成分をペント式二軸押出機の主供給口より投入し、A成分の一部または全部を二軸押出機の途中段階に設けられた供給口から、B成分とC成分が既に熔融混練された状態の中へ投入する方法などが挙げられる。これらB成分とC成分を予め熔融混練する方法においては、そ

の溶融混練時に、A成分の一部を含んでいても構わない。

本発明の樹脂組成物は通常上記の如く製造されたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出  
5 成形、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

- 10 また本発明の樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどの形で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスティング法なども使用可能である。さらに特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の熱可塑性樹脂組成物を回転成形やブロー成形などにより  
15 中空成形品とすることも可能である。

本発明者らの研究によれば、前記した本発明による樹脂組成物は、極めて特異な溶融粘度特性を有し、そのため樹脂組成物は押出成形、ブロー成形および薄肉成形品のための射出成形に極めて好適であることを見出した。

- すなわち、本発明によれば、前記本発明による樹脂組成物であって、その複素  
20 粘性率比 ( $\log [\eta_a / \eta_b]$ ) が下記式 (1) を満足する樹脂組成物が提供され、さらにこの溶融粘度特性を有する樹脂組成物を溶融押出し成形または溶融ブロー成形する成形品の製造方法が提供される。

$$\log [\eta_a / \eta_b] \geq 0.5 \quad (1)$$

- (ここで、 $\eta_a$  および  $\eta_b$  は、240℃の温度で平行円板形回転型レオメーター  
25 で測定された複素粘性率 ( $P a \cdot s$ ) を示し、 $\eta_a$  および  $\eta_b$  は、それぞれ角周波数  $1 \text{ rad/s}$  および  $10^2 \text{ rad/s}$  で測定された複素粘性率を示す。)

また本発明によれば、前記式 (1) の複素粘性比率を満足する樹脂組成物を溶融射出成形して薄肉成形品を製造する方法が提供される。



- 前記した熔融粘度特性を満足する本発明の樹脂組成物は、低せん断速度領域での粘度が高せん断速度領域に比較して極めて高い。言い換えれば樹脂組成物は極めてせん断速度依存性の高い熔融粘度特性を有する。かかる特性により以下の効果が達成される。すなわち該組成物は、押出成形やブロー成形などにおいて優れた賦形性を有する。該組成物は、射出成形において高流動性を持ちながらドルーリング、糸引き現象、およびバリ発生が抑えられるという効果を有する。結果として該組成物は薄肉成形品の射出成形に適する。なお、以後、押出成形やブロー成形における賦形性、並びに射出成形における高流動、かつドルーリング、糸引き現象、およびバリ発生の抑制される特性を、まとめて単に“成形加工特性”と称する場合がある。

上記の如く本発明の樹脂組成物は、押出成形、ブロー成形、および薄肉成形品の射出成形のいずれにおいてもその成形加工特性が改良される。

本発明において、上記式(1)の右辺の0.5は、好ましくは0.7であり、より好ましくは0.8である。

- さらに上記式(1)の左辺の $\log [\eta_a / \eta_b]$ の上限は、1.2であることが好ましく、1.0であることがより好ましく、0.9であることがさらに好ましい。かかる上限を超える場合には $\eta_a$ の絶対値が相対的に低下するようになり、低せん断速度領域において十分な粘度を維持できない場合がある。

- さらに上記式(1)において、 $\eta_a$  (Pa·s)の上限は15,000が好ましく、12,000がより好ましく、10,000がさらに好ましい。一方 $\eta_b$  (Pa·s)の下限は、200が好ましく、400がより好ましく、500がさらに好ましい。 $\eta_a$ の上限および $\eta_b$ の下限がかかるの範囲にある場合にはその樹脂組成物は良好な成形加工特性を有する。

- 上記式(1)における複素粘性率( $\eta_a$ および $\eta_b$ )の算出方法は次のとおりである。すなわち平行円板形回転型レオメーターを用いて、240℃を含む種々の温度で複素粘性率の角周波数依存性のデータを求める。得られた各温度における該データを温度-振動数換算則(時間温度換算則)に基づいて合成する。その結果より広い角周波数範囲における複素粘性率のデータを求め、そのデータから

角周波数  $1 \text{ rad/s}$  および  $10^2 \text{ rad/s}$  における複素粘性率を算出する。  
上記温度－周波数換算則に基づく合成曲線は、レオメーターに付属のコンピューターソフトウェアを用いて簡便に作成される。

- 上記の方法を用いる理由は、通常使用される平行円板形回転型レオメーターの
- 5 検出トルク精度が幅広いトルク領域に対応していないことによる。なお、平行円板形回転型レオメーターによる複素粘性率の測定においては、該粘性率の歪み依存性がない領域の一定歪みを入力することにより測定が行われる。

- 押出成形は、原料を押出成形機で可塑化し、混練した後ダイから押出して所望の断面形状を与え固化させて、連続した製品を得る成形加工法である。押出成形
- 10 品の形状は特に限定されるものではなく、Tダイおよびコートハンガーダイなどを用いたフィルム状およびシート状成形品、スパイラルダイなどを用いたチューブ状成形品、その他繊維状成形品、棒状成形品および異型押出成形による各種形状の成形品などが例示される。また押出成形にはサーキュラーダイを用いたインフレーション法によるフィルム、シート、またはチューブ状成形品の成形が含ま
- 15 れる。押出成形は、本発明において異なる構成を有する樹脂組成物、または他の樹脂との多層押出成形をすることが可能である。

- ブロー成形には、一般的には押出ブロー成形、射出ブロー成形がある。押出ブロー成形は、押出機で加熱溶融させた樹脂をダイヘッドからチューブ状（パリソン）に押出し、かかる溶融状態のパリソンを金型に挟んでパリソンの下部をピン
- 20 チオフすると共に融着させ、かかるパリソン内部に空気を吹き込んでパリソンが金型内部表面と接触するように膨らませ、樹脂の冷却後金型を開き、成形品を取り出す成形方法である。押出ブロー成形は溶融押出したパリソンが冷却しないうちにブロー成形するため、ダイレクトブロー成形とも呼ばれる。射出ブロー成形は、射出成形によって試験管状の有底パリソン（プリフォーム）を成形し、この
- 25 パリソンをガラス転移温度以上の温度でブロー成形する成形方法である。

本発明の樹脂組成物はそのドロウダウン特性が良好である点から、いわゆるダイレクトブロー成形において好適である。したがってより好適には本発明によれば、(i) 非晶性熱可塑性樹脂を主体としてなり、かつ (i i) 複素粘性率が上

記式（１）を満足する溶融粘度特性を有することを特徴とするダイレクトブロー成形用熱可塑性樹脂組成物が提供される。

- 本発明におけるブロー成形は、本発明において異なる構成を有する樹脂組成物、または他の樹脂との多層ブロー成形をすることが可能である。またブロー成形は
- 5 延伸ブロー成形を含み、また３次元に屈曲した管状成形品を製造するためのブロー成形を含む。

- 本発明において薄肉成形品とは、その主要部の厚みが２mm未満である成形品をいう。該厚みは好ましくは０．０５mm以上２mm未満であり、より好ましくは０．１～１．５mmの範囲であり、さらに好ましくは０．１～１mmの範囲で
- 10 ある。なお、成形品中の一部に上記上限を超える厚みが存在していてもよい。ここで主要部とは成形品面積中６０％を超える部分をいう。

- 薄肉成形品の成形方法として近年いわゆる超高速射出成形法が使用されている。該成形法は樹脂のせん断速度依存性およびせん断発熱を利用して樹脂の溶融粘度を低下させる。その結果該成形法は射出成形時の流動性を向上させて、より薄肉
- 15 の成形品の成形を可能とする。本発明の薄肉成形品のための射出成形用熱可塑性樹脂組成物は、そのせん断速度依存性が極めて高いためかかる超高速射出成形において好適である。すなわち本発明の樹脂組成物はせん断速度の上昇による溶融粘度の低下はさらに低いものとなり、その流動性は通常の樹脂に比較してさらに向上する。また本発明の樹脂組成物では低せん断速度領域において十分な粘度も
- 20 確保されるため、バリ発生などの成形不良も抑制されている。

超高速射出成形法の射出速度は３００mm／sec以上であることが好ましく、３５０mm／sec以上がより好ましい。一方上限としては８００mm／secが適切である。

- 本発明の樹脂組成物は、熱安定性に優れ、成形加工により樹脂の分子量低下は
- 25 少ない。例えばＡ成分が芳香族ポリカーボネート樹脂の場合において、下記に示す熱安定性評価法における粘度平均分子量の低下幅（ $\Delta M$ ）が３，０００以内である樹脂組成物が好適である。かかる $\Delta M$ の値は上記Ａ成分、Ｂ成分およびＣ成分からなる樹脂組成物において達成されるものであり、殊にＣ成分が上記Ｃ－１

成分またはC-2成分において良好に達成され、殊にC-1成分において極めて良好に達成される。上記の熱安定性を達成することにより、本発明の樹脂組成物は各種成形法において低せん断速度領域における十分な粘度を維持し、各種成形法における成形加工特性の改善を可能とする。

- 5      ここで熱安定性評価法は、射出成形において、通常の特性評価や製品生産に用いられる適正範囲内の成形条件で得た成形品の粘度平均分子量と、樹脂熔融状態で成形機中に滞留する時間を10分間延長させて得た成形品の粘度平均分子量の差を求める方法である。ここで適正範囲内の成形条件として具体的には、実質的に成形機内滞留のない状態で測定された（例えばパージ直後に測定を行うなど）
- 10   流路厚み2mmおよび射出圧力120MPaのアルキメデス型スパイラルフロー長測定において、その流路長が300mmとなる温度をいう。さらにかかる測定における金型温度はその荷重たわみ温度（ISO 75, 1.80MPa荷重）から30℃低い温度とする。なお、 $\Delta M$ は温度が高いほど大きくなることから、その適正を判断する場合は必ずしも上記適正範囲内の条件で成形を行う必要はな
- 15   く、荷重たわみ温度より30℃以上低い金型温度で、かつ300mm以上の流動長となる温度で上記 $\Delta M$ を満足すれば、本発明の好適な樹脂組成物であるといえる。

上記 $\Delta M$ は2,500以下が好ましく、2,000以下がより好ましく、1,500以下がさらに好ましい。

- 20   本発明の樹脂組成物から形成された成形品は、良好な剛性を有し、良好な表面外観（表面平滑性）を有し、さらに良好な熱安定性を有する。したがって上記の如く得られた樹脂成形品は、実用上問題のない幅広い成形加工条件の下で製造され、かつ良好な剛性および良好な表面外観を有する。より具体的には本発明によれば、本発明の樹脂組成物より形成された樹脂成形品であって、その表面のJ I
- 25   S B 0 6 0 1 に準拠して測定された算術平均粗さR<sub>a</sub>の値が、0.1μm以下、かつASTM D 7 9 0 に準拠して測定された曲げ弾性率の値が、樹脂組成物を構成しているA成分より形成された成形品の曲げ弾性率の値の1.2倍以上であることを特徴とする樹脂成形品が提供され、かかる樹脂成形品はその工業的価値

がさらに高い。従来、樹脂成形品の曲げ弾性率を向上させるためには、繊維上強化材や無機充填材を配合するのが一般的であったが、その場合にはその表面粗さは顕著に低下し、上記のバランスをとることができるものが得られていなかったためである。

- 5 樹脂成形品の算術表面粗さ  $R_a$  の値は、より好ましくは  $0.08 \mu\text{m}$  以下であり、さらに好ましくは  $0.05 \mu\text{m}$  以下である。かかる下限は成形を行う金型によるところが大きい約  $0.001 \mu\text{m}$  程度が適切である。また、曲げ弾性率の値は、樹脂組成物を構成している A 成分より形成された成形品の曲げ弾性率の値に比べて、好ましくは  $1.3 \sim 3$  倍、より好ましくは  $1.4 \sim 2.8$  倍になる。
- 10 A 成分がポリカーボネート樹脂である場合、成形品の曲げ弾性率の値は  $2,500 \text{ MPa}$  以上、より好ましくは  $2,800 \text{ MPa}$  以上であり、さらに好ましくは  $3,000 \text{ MPa}$  以上である。一方、その上限は  $8,000 \text{ MPa}$  が適切であり、 $7,000 \text{ MPa}$  が好ましく、 $6,000 \text{ MPa}$  がより好ましい。

- 本発明の樹脂成形品には、前記したように表面の平滑性が優れているが、その
- 15 利点を利用して表面改質を施すことにより、平滑性に優れた表面改質成形品を得ることができる。ここでいう表面改質とは、蒸着（物理蒸着、化学蒸着など）、メッキ（電気メッキ、無電解メッキ、溶融メッキなど）、塗装、コーティング、印刷などの樹脂成形品の表層上に新たな層を形成させるものであり、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂に用いられる方法が適用できる。これら表面改質では、
- 20 改質される樹脂成形品の表面平滑性が、改質後の表面性に大きな影響を与えるが、本発明の樹脂成形品を使用すると、表面平滑性に優れた成形品を得ることができる。一般にこれらの表面改質は、表面修飾や機能付与だけでなく、樹脂成形品の表面平滑性を高める目的で施されることもあり、表面平滑性が悪いと改質の厚さを大きくとる必要があるが、本発明の樹脂成形品では、薄い厚みにて効率よく改
- 25 質することができる。すなわち、 $50 \mu\text{m}$  以下であることが本発明の効果が発揮され好ましい。さらにかかる厚みは  $20 \mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$  以下がさらに好ましく、 $2 \mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。下限値としては  $0.001 \mu\text{m}$  以上が適切である。さらに、金属層または金属酸化物層を有しない樹脂成形品単

- 体における J I S B 0 6 0 1 に準拠して測定される算術平均粗さ R a の値に対して、かかる R a の 5 0 0 倍以内の厚みで表面改質を行うと、本発明の樹脂成形品の特長が生かされ、かかる R a の 2 0 0 倍以内の値の厚みであればより好ましく、1 0 0 倍以内はさらに好ましく、5 0 倍以内は特に好ましい。本発明において好ましい表面改質方法は、蒸着、メッキなどの改質厚みの小さい手法であり、殊に金属層または金属酸化物層が積層されていることが好ましい。なお、表面改質は成形品の一部および全部のいずれも可能である。
- 5

- 本発明の樹脂組成物は、上記の特性を生かし樹脂材料として従来使用できなかった部品に用途展開が可能である。殊に従来ガラス成形品または金属の精密切削品でなければ達成できなかった極めて高い表面平滑性と剛性が要求される用途に使用可能である。特に成形品表面が金属または金属酸化物で被覆されることにより有効な用途展開が可能である。かかる用途としては例えば光学精密機器内に配されたミラー、レーザー式複写・印刷装置などに配されたポリゴンミラー、およびハードディスクなどが例示される。すなわち本発明によれば、本発明の樹脂組成物より形成された成形品であって、その成形品の表面は金属層または金属酸化物層が積層されている、金属または金属酸化物で被覆された成形品が提供される。
- 10
- 15

- さらに本発明の樹脂組成物は、各種電子・電気機器、OA機器、車両部品、機械部品、その他農業資材、漁業資材、搬送容器、包装容器、および雑貨などの各種用途にも有用である。本発明の熱可塑性樹脂組成物は成形加工性にも優れていることから、各種薄肉成形品にも好適であり、薄肉射出成形品の具体例としては、電池ハウジングなどの各種ハウジング成形品、鏡筒、メモリーカード、スピーカーコーン、ディスクカートリッジ、面発光体、マイクロマシン用機構部品、銘板、およびICカードなどが例示される。
- 20

- 樹脂成形品の表面に金属層または金属酸化物層を積層する方法としては特に限定されるものではない。かかる方法としては例えば蒸着法、溶射法、およびメッキ法が挙げられる。蒸着法としては物理蒸着法および化学蒸着法のいずれも使用できる。物理蒸着法としては真空蒸着法、スパッタリング、およびイオンプレーティングが例示される。化学蒸着（CVD）法としては、熱CVD法、プラズマ
- 25

CVD法、および光CVD法などが例示される。

溶射法としては大気圧プラズマ溶射法、および減圧プラズマ溶射法などが例示される。メッキ法としては、無電解メッキ（化学メッキ）法、熔融メッキおよび電気メッキ法などが挙げられ、電気メッキ法においてはレーザーメッキ法を使用  
5 することができる。

上記の中でも蒸着法およびメッキ法が本発明の樹脂成形品の金属層を形成する上で好ましく、蒸着法が本発明の樹脂成形品の金属酸化物層を形成する上で好ましい。蒸着法およびメッキ法は組合せて使用することができる。例えば蒸着法で形成された金属層を利用し電気メッキを行う方法などが例示される。

10 本発明の樹脂成形品は、金属層と金属酸化物層を組合せて積層したものを含む。また金属層または金属酸化物層の樹脂成形品表面への形成は、本発明の効果を発揮する範囲内において金属層と同様に導電性を有するカーボン層や導電性ポリマー層などを含むことができる。

上記の金属層または金属酸化物層の厚みは特に制限されない。しかしながら本  
15 発明においては比較的薄い厚みの層が好適であり、かかる場合に本発明の特徴がより活かされる。すなわち金属層または金属酸化物層による表面改質は、樹脂成形品の表面平滑性が悪いと層の厚みを大きくとる必要があるが、本発明の樹脂成形品では、薄い厚みにて効率よく改質することができる。

樹脂成形品において金属層または金属酸化物層の厚みは、複数の層を有する場合  
20 合にはその合計において、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが本発明の効果が発揮され好ましい。さらにかかる厚みは $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。下限値としては $0.001\mu\text{m}$ 以上が適切である。さらに、金属層または金属酸化物層を有しない樹脂成形品単体におけるJIS B0601に準拠して測定される算術平均粗さRaの値に対して、  
25 かかるRaの500倍以内の厚みで表面改質を行うと、本発明の樹脂成形品の利点が活かされ、かかるRaの200倍以内の値の厚みであればより好ましく、100倍以内はさらに好ましく、50倍以内は特に好ましい。

本発明の金属層または金属酸化物層が積層されている樹脂成形品は、各種分野

において好適に用いられる。例えばランプリフレクター、ポリゴンミラー、回折格子、および反射鏡（特にレーザー光用）などの精密光反射部品、各種の光学記録媒体、ディスプレイ装置のセルや太陽電池に使用される透明電極、磁気記録媒体、コンデンサー、スピーカー、並びにEMIシールドされたハウジング成形品  
5 が挙げられる。また各種メッキ装飾された成形品がその用途として例示される。

特に、良好な剛性および軽量との特徴を活かし、高速回転または高速に可動する部材において好適である。例えばポリゴンミラーや各種の可動型反射鏡、光学記録媒体、磁気記録媒体、およびスピーカーなどを挙げることができる。

## 10 図面の簡単な説明

図1は本発明のドロウダウン特性を測定するための図を示す。

### 実施例

以下、実施例により本発明を詳述する。ただし、本発明はこれらに限定される  
15 ものではない。

なお、実施例中の各種特性の測定は、以下の方法によった。原料は以下の原料を用いた。

#### （I）評価項目

##### （1）層状珪酸塩（無機分）の含有量

20 試験片を射出成形機（東芝機械（株）製：IS-150EN）によりシリンダー温度260℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒で成形し、成形した試験片を切削してるつぼに入れて秤量し、600℃まで昇温し、そのまま6時間保持した後で放冷し、るつぼに残った灰化残渣を秤量することで組成物100重量%中の層状珪酸塩（無機分）量（重量%）を測定した。

##### 25 （2）粘度平均分子量および粘度平均分子量の低下幅（ $\Delta M$ ）の測定

試験片を上記（1）と同条件で成形し、試験片の粘度平均分子量を本文中記載の方法にて測定した。また、試験片の成形中に成形動作を10分間停止させることにより樹脂の熔融滞留時間を延長させ、その直後に得た成形品の粘度平均分子



量と上記(1)の条件による試験片の粘度平均分子量の差( $\Delta M$ )を求めた。

(3) 機械特性

試験片を上記(1)と同条件で成形し、成形された試験片に対してASTM D790に準拠して曲げ試験を行った(試験片形状:長さ127mm×幅12.7mm×厚み6.4mm)。

(4) 耐熱性

試験片を上記(1)と同条件で成形し、成形された試験片に対してASTM D648に準拠して荷重たわみ温度を測定した(試験片形状:長さ127mm×幅12.7mm×厚み6.4mm)。

10 (5) 外観評価

厚み2mmの平板を(1)と同条件にて成形し、成形品の表面外観を目視評価した。

層状珪酸塩の凝集体が全く見られず、表面光沢に優れる場合を○、層状珪酸塩の凝集体が若干見られ、表面光沢がやや劣る場合を△、層状珪酸塩の凝集体が見られ、表面光沢に劣る場合を×として評価した。尚、この○のレベルは、A成分のポリカーボネート樹脂のみからなる平板と同一の表面平滑性を有する。

(6) 溶融粘度特性

平行円板形回転型レオメーター(RDA-IIダイナミックアナライザー: Rheometric Scientific Inc. 製)にて、厚み2mmの  
20 平板より切り出した直径25mm×厚さ2mmの試験片を用いて測定を行った。試験は、直径25mmの平行プレート、周波数範囲:100~0.01rad/s、歪:5%、温度範囲:220℃~280℃の条件にて、各測定温度において周波数の設定範囲:100~0.1rad/sで行った。240℃を基準温度とし、その他の温度の測定値を温度-振動数換算則より換算して得た合成曲線  
25 より、角周波数1rad/sおよび10<sup>2</sup>rad/sにおける複素粘性率の値(それぞれ $\eta_a$ 、 $\eta_b$ (Pa·s))を求めた。

(7) 層状珪酸塩の分散厚み

ミクロトームにて、50~100nmの切片を作成し、透過型電子顕微鏡(L

EM-100: トプコン (株) 製) を用いて、加速電圧 100 kV にて観察し、倍率 10,000 倍で写真撮影した。撮影した写真を画像解析し層状珪酸塩の厚みを計測することにより、その分散厚みを求めた。

#### (8) 層状珪酸塩の底面間隔測定

- 5 粉末 X 線回折装置 (RIGAKU ROTAFLEX RU300: (株) リガク製) を用いて測定を行った。有機化層状珪酸塩の底面間隔は、粉末サンプルをガラス試料台の窪みに充填して測定に供した。また、樹脂組成物中の層状珪酸塩の底面間隔は、厚み 6.4 mm の棒状試験片を (1) と同条件にて成形し、長さ 20 mm に切断した測定成形品を、試料台の開口部に測定基準面と同一面になるように固定して測定に供した。測定によって得られた回折ピークは層状珪酸塩の底面ピークであるが、そのうち、最も小角側の回折ピークが (001) 面の底面間隔に対応するピークであるとして、下記 Bragg の式により底面間隔を算出した。

$$d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

- 15 (但し、式中  $d$ : 底面間隔 (層間距離) (nm)、 $2\theta$ : 回折ピークの回折角度 ( $^{\circ}$ )、 $\lambda$ : X 線測定波長 (nm))

測定の条件について以下に記す。

X-ray source: Cu-K $\alpha$  (X 線測定波長  $1.5418 \times 10^{-10}$  m)、50 kV-200 mA

- 20 Slit: DS/SS 1/2 $^{\circ}$

Rs 0.15 mm-graphite monochrometer-0.45 mm

Method:  $2\theta - \theta$

Scan: 0.05 step/1~4 sec

- 25 Scan 範囲: 1~20 $^{\circ}$

#### (9) 算術平均粗さ (Ra)

JIS B0601-1994 に準拠して、表面粗さ形状測定機 (サーフコム 1400A: (株) 東京精密製) を用い、樹脂成形品の算術平均粗さ Ra を測定

した。

(I I) (原料)

原料としては、以下のものを用いた。

(A成分：ポリカーボネート樹脂)

5 (A-1) ホスゲン法で作成されたビスフェノールAおよび末端停止剤として p-tert-ブチルフェノールからなるポリカーボネート樹脂。かかるポリカーボネート樹脂はアミン系触媒を使用せず製造され、ポリカーボネート樹脂末端中、末端水酸基の割合は10モル%であり、粘度平均分子量は23,900であった。

10 (A-2、A-3、A-4) ホスゲン法で作成されたビスフェノールAおよび末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノールからなる直鎖状ポリカーボネート樹脂パウダー。粘度平均分子量 16,000 (A-2)、23,700 (A-3)、27,000 (A-4)。

15 (A-5) ビスフェノールAおよび末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノール、並びにホスゲンから界面重縮合法で合成した直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂において、粘度平均分子量15,200のものが10重量部、粘度平均分子量23,700のものが80重量部、および120,000のものが10重量部を熔融混合してなり、その粘度平均分子量が29,500の芳香族ポリカーボネート樹脂ペレット

20 (A-6) 分岐状芳香族ポリカーボネート樹脂ペレット (出光石油化学 (株) 製：タフロンIB2500)

(A-7) ポリアリレート樹脂 (ユニチカ (株) 製：Uポリマー U-100)

(A-8) ABS樹脂 (日本エイアンドエル (株)：サンタックUT61)

25 (B成分：層状珪酸塩)

合成フッ素雲母 (コープケミカル (株) 製：ソマシフ ME-100、陽イオン交換容量：110ミリ当量/100g)

また層状珪酸塩の層間陽イオンをイオン交換するのに用いた有機オニウムイオ

ンは次のとおりであった。

①トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロライド (東京化成工業 (株) 製: 1 級試薬)

②トリ-*n*-ブチル-*n*-ドデシルホスホニウムブロマイド (日本化学工業 (株) 製: ヒシコーリン PX-412B)

④ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド (東京化成工業 (株) 製: 1 級試薬)

(C成分: 芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物)

10 (C-1) スチレン-無水マレイン酸共重合体 (ノヴァケミカルジャパン (株) 製: DY LARK 332-80、無水マレイン酸量約15重量%)

(C-2) スチレン-無水マレイン酸共重合体 (ノヴァケミカルジャパン (株) 製: DY LARK 232、無水マレイン酸量約10重量%)

(C-3) 後述の方法により作製したポリエーテルエステル共重合体

15 (C-4) (2-イソプロペニル-2-オキサゾリン)-スチレン-アクリロニトリル共重合体 ((株) 日本触媒製: EPOCROS RAS-1005、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン量約5重量%)

(C-5) (2-イソプロペニル-2-オキサゾリン)-スチレン共重合体 ((株) 日本触媒製: EPOCROS RPS-1005、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン量約5重量%)

(C-6) (比較用) ナイロン6 (宇部興産製; ウベナイロン1015B)

その他成分として、一部の例においてリン酸トリメチル (大八化学 (株) 製: TMP)、ワラストナイト (ナイコミネラルズ社製: NYGLOS4)、タルク (HST-0.8: 林化成 (株) 製)、ガラス繊維 (GF: T-511、13  $\mu$  m径、3mmのチョップドストランド) を用いた。

(III) [ポリエーテルエステル共重合体の作製方法]

ジメチルテレフタレート (DMT)、ジメチルイソフタレート (DMI)、テトラメチレングリコール (TMG)、エチレングリコール (EG)、およびポリエチ

レングリコール (PEG)、触媒としてテトラブチルチタネート (酸成分に対して 0.090 mol %) を反応器に仕込み、内温 190℃ でエステル化反応を行った。理論量の約 80% のメタノールが留出した後、昇温を開始し、徐々に減圧しながら重縮合反応を行った。1 mmHg 以下の真空度に到達後、240℃ で 2500 分間反応を継続した。次いで酸化防止剤イルガノックス 1010 をポリエチレングリコールに対して 5 wt % 添加し、反応を終了した。精製したポリマーの組成を表 1 に示す。

#### (I V) [層間化合物の作製方法]

- 合成フッ素雲母への、上記有機オニウムのイオン交換を次の方法により行った。
- 10 合成フッ素雲母約 100 g を精秤しこれを室温の水 10 リットルに攪拌分散し、ここにオニウムイオンのクロライドまたはブロマイドを合成フッ素雲母の陽イオン交換当量に対して 0.8 ~ 1.2 倍当量を添加して 6 時間攪拌した。生成した沈降性の固体を濾別し、次いで 30 リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を 3 回行った。得られた固体は 3 ~ 7 日の風乾後乳鉢
  - 15 で粉碎し、さらに 50℃ の温風乾燥を 3 ~ 10 時間行い (ゲストのオニウムイオンの種類により異なる)、再度乳鉢で最大粒径が 100  $\mu$ m 程度となるまで粉碎した。かかる温風乾燥により窒素気流下 120℃ で 1 時間保持した場合の熱重量減少で評価した残留水分量が 2 ~ 3 重量% とした。オニウムイオンのイオン交換割合については、イオン交換された層状珪酸塩の、窒素気流下 500℃ で 3 時間
  - 20 保持した場合の残渣の重量分率を測定することにより求めた。作製した有機オニウムイオン交換合成フッ素雲母を表 2 に示す。

表 1

	酸成分	グリコール成分			特性	
	DMT/DMI (モル比)	TMG/EG (モル比)	PEGの 重合度 $n$	TMG+EG/ PEG (重量比)	IV (dl/g)	T <sub>m</sub> (℃)
合成例1	85/15	95/5	85	45/55	1.24	171

表 2

B成分 略号	層状珪酸塩	イオン交換に用いた 有機オニウムイオン化合物	層状珪酸塩の陽イオン交換容量 に対する有機オニウムイオンの イオン交換割合 (%)
B-1	合成フッ素 雲母 (ソマシフ ME-100)	なし	—
B-2	同上	トリ-n-オクチルメチルア ンモニウムクロライド	$\geq 98$
B-3	同上	トリ-n-ブチル-n-ドデ シルホスホニウムブロマイド	$\geq 98$
B-4	同上	ジステアリルジメチルアンモ ニウムクロライド	$\geq 98$

# 5 (実施例 1～17、比較例 1～9)

各成分を表 3 および表 4 記載の配合割合でドライブレンドした後、径 30 mm  $\phi$ 、 $L/D=33.2$ 、混練ゾーン 2 箇所のスクリュウを装備したベント付き二軸押出機（（株）神戸製鋼所製：KTX30）を用い、シリンダー温度 280℃にて熔融混練し、押出し、ストランドカットしてペレットを得た（表 3 および表 4 中“方法 1”と称する）。また、一部の例においては、B 成分と C 成分を表記載の配合割合でドライブレンドした後、実施例 1～5 のサンプルにおいてはシリンダー温度 200℃並びに実施例 9、11、13 および 14 のサンプルにおいてはシリンダー温度 230℃とした以外は、上記と同様の方法で一旦ペレット化（シリンダー温度 230℃）した後に、A 成分および他成分を再度上記と同様の方法でペレット化する方法（表 3 および表 4 中“方法 2”と称する）をとった。尚、実施例 15 のみシリンダー温度を 300℃とした。

実施例 17 のサンプルは、実施例 2 のペレットとワラストナイトを 95/5 の重量比の配合割合にてドライブレンドした後、径 30 mm  $\phi$ 、 $L/D=33.2$ 、

混練ゾーン2箇所のスクリーを装備したベント付き二軸押出機（（株）神戸製鋼所製：KTX30）を用い、シリンダー温度280℃にて熔融混練し、押出し、ストランドカットしてペレットを得た（表3および表4中記載せず）。

- 得られたペレットを100℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した。乾燥
- 5 後、試験片を射出成形機（東芝機械（株）製：IS-150EN）によりシリンダー温度260℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒で成形した。但し、実施例15のサンプルは、シリンダー温度300℃で成形した。

- これらについての評価結果を表5および表6に示す。各成形品について真空蒸着装置（A6425：（株）中央理研製）を用いて、アルミニウムを0.5  $\mu\text{m}$
- 10 の厚みで真空蒸着した。蒸着前後の算術平均粗さRaの値を表6に示す。

表 3

	組 成 (重量部 および種類)								組成物中の層状珪酸 塩の含有量 (重量%)	
	A成分		B成分		C成分		その他成分			
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部		
比較例1	A-2	100	—	—	—	—	TMP	0.1	方法1	—
比較例2	A-3	100	—	—	—	—	TMP	0.1	方法1	—
比較例3	A-4	100	—	—	—	—	TMP	0.1	方法1	—
比較例4	A-3	100	—	—	—	—	TMP	0.1	方法1	—
							タルク	5.3		
比較例5	A-3	100	—	—	—	—	TMP	0.1	方法1	—
							GF	5.3		
比較例6	A-3	100	—	—	—	—	TMP	0.1	方法1	—
							GF	11		
比較例7	A-1	100	B-1	5.3	—	—	—	—	方法1	4.8
比較例8	A-1	100	B-4	8.1	—	—	—	—	方法1	4.9
比較例9	A-1	100	B-2	7.9	C-6	12	TMP	0.1	方法1	—





表 5

	特 性				
	厚み 100nm 以下の 珪酸塩の数割合(%)	B成分における 底面間隔(nm)	組成物における 底面間隔(nm)	粘度平均 分子量	$\Delta M$
比較例1	—	—	—	16,100	400
比較例2	—	—	—	23,700	100
比較例3	—	—	—	26,700	200
比較例4	—	—	—	22,000	800
比較例5	—	—	—	22,800	300
比較例6	—	—	—	22,900	400
比較例7	<5	0.95	0.95	17,800	300
比較例8	55	2.96	2.57	8,600	測定不能
比較例9	押出不可				
実施例1	95	2.96	2.43	17,700	400
実施例2	85	2.52	1.54	21,300	100
実施例3	82	2.52	1.6	21,400	100
実施例4	83	2.52	1.61	29,100	400
実施例5	83	2.52	1.63	23,800	200
実施例6	85	2.52	1.55	14,600	1,100
実施例7	85	2.52	1.54	15,800	700
実施例8	85	2.52	1.6	16,200	600
実施例9	95	2.52	1.54	20,500	200
実施例10	89	2.6	2.05	16,800	300
実施例11	95	2.96	2.43	13,900	400
実施例12	78	2.52	1.89	17,000	1,200
実施例13	72	2.52	1.93	19,100	500
実施例14	72	2.52	1.93	20,200	600
実施例15	88	2.52	1.52	17,200	100
実施例16	88	2.52	1.54	17,300	400

表 6

	特 性					
	曲げ強度	曲げ弾性率	荷重たわみ	成形品	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	
	(MPa)	(MPa)	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	外観	蒸着前 成形品	蒸着後 成形品
比較例1	92	2,150	130	○	0.03	0.03
比較例2	90	2,130	129	○	0.03	0.03
比較例3	90	2,130	129	○	0.03	0.03
比較例4	91	2,430	130	×	0.14	0.1
比較例5	112	3,100	130	×	0.32	0.25
比較例6	123	3,950	134	×	0.5	0.39
比較例7	95	2,360	127	×	0.11	0.09
比較例8	30	2,430	115	○	0.07	0.05
比較例9	押出不可					
実施例1	103	3,100	122	○	0.03	0.03
実施例2	100	3,010	129	○	0.03	0.03
実施例3	100	3,020	128	○	0.03	0.03
実施例4	102	3,070	129	○	0.04	0.03
実施例5	104	3,100	129	○	0.04	0.03
実施例6	101	3,850	120	○	0.04	0.03
実施例7	103	3,910	120	○	0.04	0.03
実施例8	103	3,760	121	○	0.04	0.03
実施例9	109	3,590	120	○	0.03	0.03
実施例10	106	3,860	113	○	0.04	0.04
実施例11	96	3,600	112	○	0.03	0.03
実施例12	71	3,510	93	○	0.06	0.05
実施例13	98	2,850	115	○	0.04	0.03
実施例14	100	2,880	122	○	0.04	0.03
実施例15	104	3,880	138	○	0.04	0.03
実施例16	101	3,700	108	○	0.03	0.03

表5および表6の結果から明らかなように、層状珪酸塩が特定の分散厚み有し、かつ組成物中における底面間隔が層状珪酸塩単独における値より特定以上の小さい値を有した分散形態をもつ非晶性熱可塑性樹脂組成物、より具体的には芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、良好な機械特性を得ていることがわかる。

- 5 また、層状珪酸塩の配合量増加により芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量が低下し易くなる傾向があるが、芳香族ポリカーボネートとの親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物をさらに配合したときには、機械特性が改良されるだけでなく、芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量低下が大きく抑制されるという効果も発現する。そしてそれらの効果は、スチレン-無水マレイン酸共重合体を用いたときに特に顕著である。分子量低下が抑制されるほど熱安定性に優れ、多様な成形加工に対応可能である。また結果的に良好な強度などを有する。

- さらに、すべての成分を一括して熔融混練する方法ではなく、B成分とC成分を予め熔融混練した後に、A成分および他成分と熔融混練する方法をとった場合、芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量低下の抑制効果がより顕著に発現し、その効果についても、スチレン-無水マレイン酸共重合体を用いたときに特に顕著である。

- 本発明の樹脂組成物からなる成形品は、層状珪酸塩を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂のみからなる成形品と同等の表面平滑性も有している。該平滑性および高剛性などの機械特性のいずれにも優れることは、タルクやガラス繊維などの通常は無機強化剤を用いたときには得られないものである。そして、その優れた表面平滑性は、金属層または金属酸化物層を表面に施した場合に特に有効である。本発明によれば通常は無機充填剤を用いては得られない剛性と表面平滑性を兼ね備えた樹脂成形品が得られている。

#### 〔熔融粘度特性の評価〕

- 25 実施例1～5、比較例1～3について、熔融粘度特性を測定した。これらの結果を表7に示す。実施例1～5については、 $\log [\eta_a / \eta_b]$ （ここで、 $\eta_a$ は、平行円板形回転型レオメーターによる角周波数 $1 \text{ rad/s}$ における複素粘性率（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）、 $\eta_b$ は角周波数 $10^2 \text{ rad/s}$ における複素粘性率（ $\text{Pa} \cdot$

s)を表す。)の値として、0.5以上という特異的に大きな値を示し、この特性は、射出成形、押出成形、ブロー成形などの各種成形加工において大変有用なものとなる。具体的な効果を以下詳述する。

5

表7

	溶融粘度特性		
	$\eta_a(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_b(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\log[\eta_a/\eta_b]$
比較例1	650	400	0.21
比較例2	2,050	1,250	0.21
比較例3	16,000	9,500	0.23
実施例1	5,000	750	0.82
実施例2	8,050	1,100	0.86
実施例3	7,900	1,200	0.82
実施例4	24,900	3,900	0.81
実施例5	25,300	2,000	1.10

#### [射出成形性の評価]

- 実施例1～5、17、比較例1～3のペレットを用いて、100℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥後、ゲートを片側の端に有する厚さ0.8mmのUL
- 10 燃焼試験用の試験片を射出成形機（住友重機械工業（株）製：SG260-H P）により金型温度80℃、成形サイクル40秒、射出速度350mm/secで成形した。その際、ドルーリング量は、射出成形における樹脂射出・計量後の冷却時間の間、ノズルを金型から離しておいた場合におけるノズル先端からの樹脂のしみ出し量を計量し、糸引き現象は、射出成形における樹脂射出・計量後の
- 15 冷却時間の間、ノズルを金型に接触させておいた場合において、金型が開いて成形品を取り出すときに、成形品スプルー部とノズル部が30cm以上の糸状の樹脂で繋がったようになる現象の発生頻度を、またバリ発生有無は、成形品やラン

ナ一部における発生度合いを評価した。そのときの成形性を表 8 に示す。

表 8

サンプル	成形温度 (°C)	射出成形性		
		ドルーリング量(g)	糸引き現象	バリ発生
比較例1	260	ほとんどなし	なし	(成形品ショート ショット)
	280	2. 2g	発生(頻度 $\geq$ 80%)	発生大
比較例2	300	ほとんどなし	なし	(成形品ショート ショット)
	320	0. 8g	発生(頻度 $\geq$ 50%)	発生大
比較例3	320	ほとんどなし	なし	(成形品ショート ショット)
実施例1	280	ほとんどなし	なし	なし
実施例2	280	ほとんどなし	なし	なし
実施例3	280	ほとんどなし	なし	なし
実施例4	280	ほとんどなし	なし	なし
実施例5	300	ほとんどなし	なし	なし
実施例17	280	ほとんどなし	なし	なし

5

これらの結果からわかる通り、実施例の樹脂組成物では、種々分子量のポリカーボネート（比較例 1～3）のいずれにおいても達成できない良好な成形性を示していることがわかる。

#### 〔押出成形性の評価〕

- 10 実施例 1～5、17、比較例 1～3 のペレットを用いて、100℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥後、先端にシート用Tダイを取付けた径40mmφの単軸押出機を用い、スクリュウ回転数40rpmにて押出し、厚み100μmのシートを押出成形した。押出性は、シート引取性と押出時のスクリュウモーター負荷電流によって評価した。そのときの押出性を表 9 に示す。

表 9

サンプル	押出温度 (°C)	押出成形性		射出時スクリューモーター負荷電流(A)	シート特性		引張降伏強度(MPa)
		シート引取性	押出成形性		流れ方向	直角方向	
比較例1	280	ドロ-ダウンが大きく引取性不良		4	—	—	—
比較例2	280	ドロ-ダウンやや大きく引取性不良		13	—	—	—
	300	ドロ-ダウンが大きく引取性不良		10	—	—	—
比較例3	300	ドロ-ダウンが少なく引取性良好		17	56	56	56
実施例1	280	ドロ-ダウンほとんどなく引取性良好		7	59	59	59
実施例2	280	ドロ-ダウンほとんどなく引取性良好		7	58	59	59
実施例3	280	ドロ-ダウンほとんどなく引取性良好		6	59	59	59
実施例4	280	ドロ-ダウンほとんどなく引取性良好		8	59	59	59
実施例5	280	ドロ-ダウンほとんどなく引取性良好		15	58	59	59
実施例17	280	ドロ-ダウンほとんどなく引取性良好		6	62	55	55

これらの結果からわかる通り、実施例の樹脂組成物では、分子量の低いポリカーボネート（比較例1）と分子量の高いポリカーボネート（比較例3）のいずれにおいても達成できない良好な押出性を示していることがわかる。尚、実施例1  
5 7の樹脂組成物を除き得られた成形品は、比較例1～3のポリカーボネート樹脂のみからなる成形品と同等の表面平滑性を有していた。

〔ブロー成形性の評価〕

実施例1～5、17、比較例1～3のペレットを用いて、100℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥後、ブロー成形機〔住友重機械工業（株）製住友ベク  
10 ームSE51/BA2〕を用いて、パリソンを形成し、所定の長さになったときに切断し、その重量を測定することでドロダウン性を評価した。使用したブロー成形機のスクリュウ径は50mmφ、ダイ外径は60mmφ、ダイ内径は56mmφであった。ドロダウン性（DD値）は、ブロー成形機のダイより押出されたダイ下、任意の長さに達したときの重量を測定し、図1に示すように横軸に  
15 パリソン長さ、縦軸にパリソン重量をとって曲線OPを作成し、この直線に原点で接線OBを引き、パリソン長さ $L_i$ に対応する重量 $WP_i$ 、パリソン長さ $L_i$ に対応する接線OBとの交点の重量を $WB_i$ として下式より求めた。

$$DD(\%) = \{(WB_i - WP_i) / WB_i\} \times 100$$

成形条件は、シリンダー温度280℃で行い、 $L_i = 50\text{ cm}$ の位置でドロ  
20 ダウン性を評価した。その結果を表10に示す。

さらに、上記ドロダウン性の評価とは別に、上記シリンダー温度、金型温度80℃、ブロー空気圧0.5MPaの条件で、長さ300mm×幅100mm×奥行き40mmの箱型容器状成形品のブロー成形を行いかかる成形品を得た。得られた成形品は良好な成形寸法を有し、かつ実施例17を除きポリカーボネー  
25 ト樹脂のみからなる成形品と同等の表面平滑性を有していた。



表 10

サンプル	ブロー成形性 DD値(%)
比較例2	41
実施例1	25
実施例2	23
実施例3	23
実施例4	17
実施例5	16
実施例17	20

これらの結果からわかる通り、比較例2のポリカーボネートでは、パリソンの  
 5 長さが長くなるにつれてドロダウンが大きくなるため重量の増加が緩やかになる  
 が、実施例1～5、17の樹脂組成物ではドロダウン性に優れ、良好なブロー  
 ー成形性を示していることがわかる。

[実施例18～20、および比較例10]

(金属層または金属酸化物層を有する成形品の作成)

- 10 上記で得られたペレットを使用して下記の金属層または金属酸化物層を有する  
 成形品を製造した。

(実施例18) ポリゴンミラー1の作成

- 上記実施例7のペレットを100℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した。  
 乾燥後射出成形機を用いて50mm×50mmの正方形に内接する正六角形型  
 15 (中心孔の直径20mm)のポリゴンミラーを型締め力35tの射出圧縮成形機  
 を用いて成形した。かかるポリゴンミラー成形品の側面(ミラー面)の算術平均  
 粗さRaは0.006μmであった。かかる成形品を直流マグネトロンスバッタ  
 リング装置にかけAl被膜80nmを成形品表面に製膜した。かかる成形品の側  
 面(ミラー面)の算術平均粗さRaは0.006μmであった。

- 20 (実施例19) ポリゴンミラー2の作成

上記実施例7のペレットを成形して得られたポリゴンミラー成形品を直流マグ  
 ネトロンスバッタリング装置にかけAl被膜50nmを成形品表面に製膜した。  
 さらにかかる成形品に電気メッキを行い、厚み10μmのNi-Pメッキ層を積

層した。かかるメッキ層を有する成形品の側面（ミラー面）の算術平均粗さ  $R_a$  は  $0.004\mu\text{m}$  であった。

（比較例 10）ポリゴンミラー 3 の作成

上記比較例 4 のペレットを用いる以外、実施例 19 のポリゴンミラー 2 と同様の方法でメッキ層を有するミラー成形品を作成した。かかる成形品の側面（ミラー面）の算術平均粗さ  $R_a$  は  $0.065\mu\text{m}$  であった。

（実施例 20）透明導電性シートの作成

上記実施例 7 のペレットを  $100^\circ\text{C}$  で 5 時間熱風循環式乾燥機により乾燥した。乾燥後先端にシート用 T ダイを取付けた径  $40\text{mm}\phi$  の単軸押出機を用い、スク  
10 リュウ回転数  $40\text{rpm}$  にて押出し、型面タッチのロールを用いて  $100\mu\text{m}$  のシートを押出成形した。かかるシートの算術平均粗さ  $R_a$  は  $0.008\mu\text{m}$  であった。かかるシートを  $50\text{mm}\times 50\text{mm}$  の大きさに切り出し、かかるシート成形品を直流マグネトロンスパッタリング装置にかけインジウムとスズとの酸化物からなる金属酸化物層を  $40\text{nm}$ 、銀と金の合金層を  $9\text{nm}$ 、該金属酸化物層  
15 を  $40\text{nm}$  の順に積層し、透明導電性シートを作成した。かかる金属酸化物層を有するシートの算術平均粗さ  $R_a$  は  $0.008\mu\text{m}$  であった。

発明の効果

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、高い剛性、製品の表面外観性と熱安定性を有しており、電気電子部品分野、ハウジング、機構部品などの OA  
20 機器部品分野、自動車部品分野などといった幅広い用途に有用であり、その奏する工業的效果は格別である。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 非晶性熱可塑性樹脂成分 (A成分) 100重量部、  
(B) 下記 (i) ~ (iii) を満足する層状珪酸塩 (B成分) 0.1~50重量部、  
5 量部、  
(i) 50~200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている、  
(ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100nm以下の厚さを有する、かつ  
10 (iii) 樹脂組成物中の層状珪酸塩 (B成分) の底面間隔は該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも0.5nm以上小さい値を有する  
および  
(C) A成分の非晶性熱可塑性樹脂成分と親和性を有しかつ親水性成分を有  
15 する化合物 (C成分) 0~50重量部  
よりなる熱可塑性樹脂組成物。
2. 該層状珪酸塩 (B成分) は、樹脂組成物中その底面間隔は、該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも、0.7nm以上小さい値を有する請求項1記載の  
20 熱可塑性樹脂組成物。
3. C成分は、A成分100重量部当り、0.1~50重量部含有する請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 25 4. 該A成分は、少なくとも50重量%が芳香族ポリカーボネート樹脂である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
5. 該B成分は、有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数6~20の

アルキル基または炭素数 6 ～ 12 のアリール基を少なくとも含有する請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. 該 B 成分は、有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数 10 以下のアルキル基でありかつそのアルキル基の少なくとも 1 つは炭素数 6 ～ 10 である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 該 C 成分は、A 成分の非晶性熱可塑性樹脂成分と親和性を有しかつカルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基を有する重合体である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 該 C 成分は、カルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基を有するスチレン含有重合体である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 該 C 成分は、スチレンー無水マレイン酸共重合体またはポリエーテルエステル共重合体である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂を少なくとも 50 重量％含有する樹脂成分 (A 成分) 100 重量部、  
(B) 下記 (i) および (ii) を満足する層状珪酸塩 (B 成分) 0.1 ～ 50 重量部、  
(i) 50 ～ 200 ミリ当量 / 100 g の陽イオン交換容量を有する、  
(ii) 樹脂組成物中において、その 60 % 以上の数割合が 100 nm 以下の厚さを有する、

および

(C) 芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物 (C 成分) 0.1 ～ 50 重量部よりなるポリカーボネート樹脂組成物。

11. 該B成分は、50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンで交換されている請求項10記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5

12. 該B成分は、有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数6～20のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を少なくとも含有する請求項10記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10 13. 該B成分は、有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数10以下のアルキル基でありかつそのアルキル基の少なくとも1つは炭素数6～10である請求項10記載のポリカーボネート樹脂組成物。

15 14. 該C成分は、芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつカルボキシル基および/またはその誘導体からなる官能基を有する重合体である請求項10記載のポリカーボネート樹脂組成物。

15. 該C成分は、カルボキシル基および/またはその誘導体からなる官能基を有するスチレン含有重合体である請求項10記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

16. 該C成分は、スチレン-無水マレイン酸共重合体またはポリエーテルエステル共重合体である請求項10記載のポリカーボネート樹脂組成物。

25 17. (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂成分 (A成分) 100重量部、

(B) 下記 (i) ～ (iii) を満足する層状珪酸塩 (B成分) 0.1～50重量部、

(i) 50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有しか

つその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている、

(ii) 樹脂組成物中において、その60%以上の数割合が100 nm以下の厚さを有する、かつ

- 5 (iii) 樹脂組成物中の層状珪酸塩（B成分）の底面間隔は該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも0.5 nm以上小さい値を有する  
および

（C）芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物（C成分）0～50重量部

- 10 よりなるポリカーボネート樹脂組成物。

18. 該層状珪酸塩（B成分）は、樹脂組成物中その底面間隔は、該層状珪酸塩の単独における底面間隔よりも、0.7 nm以上小さい値を有する請求項17記載のポリカーボネート樹脂組成物。

15

19. C成分は、A成分100重量部当り、0.1～50重量部含有する請求項17記載のポリカーボネート樹脂組成物。

- 20 20. 該A成分は、(i) 芳香族ポリカーボネート樹脂60～100重量%および(ii) スチレン含有樹脂または芳香族ポリエステル樹脂0～40重量%よりなる請求項17記載のポリカーボネート樹脂組成物。

21. 該B成分は、有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数6～20のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を少なくとも含有する請求項1  
25 7記載のポリカーボネート樹脂組成物。

22. 該B成分は、有機オニウムイオンを形成している有機基が炭素数10以下のアルキル基でありかつそのアルキル基の少なくとも1つは炭素数6～10であ

る請求項 17 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

23. 該C成分は、芳香族ポリカーボネート樹脂と親和性を有しかつカルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基を有する重合体である請求項 17 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

24. 該C成分は、カルボキシル基および／またはその誘導体からなる官能基を有するスチレン含有重合体である請求項 17 記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- 10 25. 該C成分は、スチレン-無水マレイン酸共重合体またはポリエーテルエステル共重合体である請求項 17 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

26. 請求項 1、10 または 17 記載の樹脂組成物より形成された成形品。
- 15 27. (i) 成形品の表面の算術平均粗さ (Ra) の値が  $0.1 \mu\text{m}$  以下でありかつ (ii) 曲げ弾性率の値が、樹脂組成物を構成しているA成分より形成された成形品の曲げ弾性率の値の 1.2 倍以上を有する請求項 26 記載の成形品。
28. 請求項 1、10 または 17 記載の樹脂組成物より形成された成形品であって、その成形品の表面は金属層または金属酸化物層が積層されている、金属または金属酸化物で被覆された成形品。
- 20

29. 請求項 1、10 または 17 記載の樹脂組成物を溶融押出し成形または溶融ブロー成形することを特徴とする成形品の製造方法。

25

30. 該樹脂組成物は、複素粘性率比 ( $\log [\eta_a / \eta_b]$ ) が下記式 (1) を満足する請求項 29 記載の成形品の製造方法。

$$\log [\eta_a / \eta_b] \geq 0.5 \quad (1)$$

(ここで、 $\eta_a$ および $\eta_b$ は、240℃の温度で平行円板形回転型レオメーターで測定された複素粘性率(Pa・s)を示し、 $\eta_a$ および $\eta_b$ は、それぞれ角周波数1rad/sおよび10<sup>2</sup>rad/sで測定された複素粘性率を示す。)

- 5 31. 該樹脂組成物は、熱安定性評価法により測定された粘度平均分子量の低下幅( $\Delta M$ )が3,000以下である請求項29記載の成形品の製造方法。

32. 請求項1、10または17記載の樹脂組成物を溶融射出成形することを特徴とする薄肉成形品の製造方法。

10

33. 該樹脂組成物は、複素粘性率比( $\log[\eta_a/\eta_b]$ )が下記式(1)を満足する請求項32記載の薄肉成形品の製造方法。

$$\log[\eta_a/\eta_b] \geq 0.5 \quad (1)$$

- 15 (ここで、 $\eta_a$ および $\eta_b$ は、240℃の温度で平行円板形回転型レオメーターで測定された複素粘性率(Pa・s)を示し、 $\eta_a$ および $\eta_b$ は、それぞれ角周波数1rad/sおよび10<sup>2</sup>rad/sで測定された複素粘性率を示す。)

34. 該樹脂組成物は、熱安定性評価法により測定された粘度平均分子量の低下幅( $\Delta M$ )が3,000以下である請求項32記載の薄肉成形品の製造方法。

20

35. 成形品の厚みが0.05mm~2mmである請求項32記載の薄肉成形品の製造方法。

- 25 36. 射出成形における射出速度が300mm/sec以上である請求項32記載の薄肉成形品の製造方法。

37. (C) 配合すべき樹脂と親和性を有しかつ親水性成分を有する化合物(C成分)100重量部および



(B) 50～200ミリ当量／gの陽イオン交換容量を有しかつその陽イオン交換容量の少なくとも40%が有機オニウムイオンでイオン交換されている層状珪酸塩（B成分）1～100重量部よりなる樹脂の物性強化のための樹脂添加剤。

5

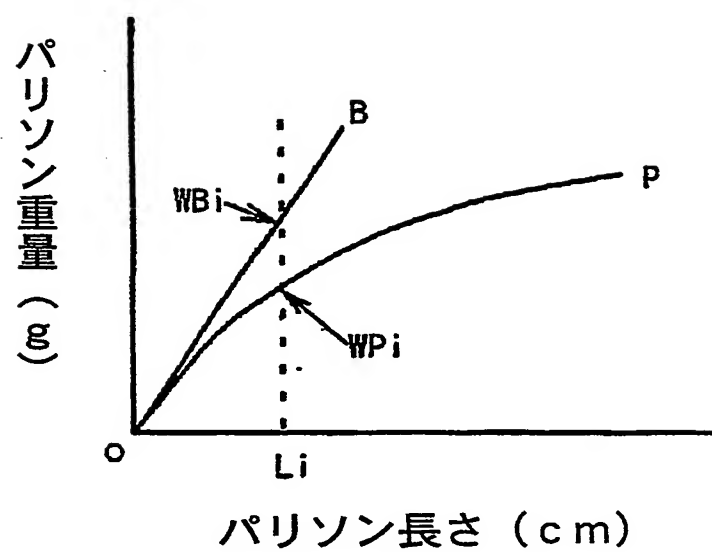
38. 該C成分が、スチレンー無水マレイン酸共重合体である請求項37記載の樹脂添加剤。

39. 配合すべき樹脂が芳香族ポリカーボネート樹脂である請求項37記載の樹脂添加剤。

10

1 / 1

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07359

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08J5/00, C08K5/541

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-151449 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), Column 1, lines 2 to 10; column 4, lines 10 to 14 (Family: none)	1-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 October, 2002 (21.10.02)

Date of mailing of the international search report  
29 October, 2002 (29.10.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00、C08J 5/00、C08K 5/541

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-151449 A (三菱化学株式会社) 1996. 06. 11、第1欄第2-10行、第4欄第10-14 行 (ファミリーなし)	1-39

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456